

Title	核融合炉燃料サイクルにおける深冷蒸留塔による水素同位体分離に関する研究(Dissertation_全文)
Author(s)	山西, 敏彦
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1992-11-24
URL	http://dx.doi.org/10.11501/3064113
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

核融合炉燃料サイクルにおける深冷蒸留塔 による水素同位体分離に関する研究

平成4年

山西敏彦

目次

第1章 緒論	1
1・1 核融合炉における水素同位体分離プロセス	1
1・2 深冷蒸留塔に関する従来の研究	5
1・2・1 シミュレーション手法	8
1・2・2 実験研究	13
1・3 本研究の目的と概要	15
使用記号	17
引用文献	18
第2章 ヘリウム-水素同位体系の気液平衡	20
2・1 緒言	20
2・2 従来の研究	22
2・2・1 水素同位体系の気液平衡	22
2・2・2 ヘリウムの水素同位体に対する溶解度	28
2・3 ヘリウムの水素同位体に対する溶解度の測定	31
2・3・1 実験手法	31
2・3・2 測定結果及び考察	33
1. 水素同位体の活量係数	37
2. ヘリウムの溶解度	42
2・4 深冷蒸留塔の分離特性に対するヘリウムの影響	52
2・5 結言	59
使用記号	60
引用文献	62
第3章 深冷蒸留塔における水素同位体分析手法	64
3・1 緒言	64
3・2 ガスクロマトグラフ法による水素同位体の分析	65
3・3 ガスクロマトグラフ充填材の水素同位体吸着特性の測定	67
3・3・1 実験手法	67
3・3・2 測定結果及び考察	68
1. 充填材の熱処理温度の影響	68
2. 金属塩によるコーティングの影響	72

3・4 ガスクロマトグラフの分析性能と吸着特性の関係	75
3・4・1 実験手法	75
3・4・2 測定結果及び考察	75
3・5 ガスクロマトグラフを測定手法に用いた深冷蒸留塔の制御特性	85
3・5・1 制御系の構成	85
3・5・2 測定に要する時間が制御特性に与える影響	88
3・6 結言	91
付録	92
使用記号	97
引用文献	99
第4章 窒素-アルゴン系による深冷蒸留塔の特性測定	101
4・1 緒言	101
4・2 実験手法	102
4・3 深冷蒸留塔のシミュレーションモデルの検討	106
4・4 測定結果及び考察	110
4・4・1 近似モデルの妥当性	111
4・4・2 塔内の圧力損失	114
4・4・3 HETPに対する蒸気速度及び充填物の種類の影響	115
4・4・4 充填物の大きさ及び塔内径の影響	121
4・4・5 充填物の種類及び大きさの選定	125
4・5 結言	126
使用記号	128
引用文献	129
第5章 深冷蒸留塔の水素同位体分離特性	130
5・1 緒言	130
5・2 実験装置及び実験方法	131
5・2・1 H-D系分離実験装置	131
5・2・2 H-D-T系分離実験装置	134
5・3 解析モデル及び手法	142
5・3・1 HETPの決定法	142
5・3・2 動特性解析	144
5・4 測定結果及び考察	146

5・4・1 HETPに対する蒸気速度及び還流比の影響	148
5・4・2 フィード流量が分離特性に与える影響	154
5・4・3 塔及び塔カスケードの動特性	157
5・5 結言	162
使用記号	163
引用文献	164
第6章 深冷蒸留塔内の熱及び物質移動	165
6・1 緒言	165
6・2 深冷蒸留塔内の熱及び物質の同時移動を考慮した解析モデル	166
6・2・1 層流境界層理論による基礎式の導出	166
6・2・2 熱及び物質移動係数のアナロジー理論による推算	178
6・3 結果及び考察	179
6・3・1 ステージモデルの有用性	179
6・3・2 塔内蒸気速度及び物性の影響	185
6・4 結言	189
使用記号	190
引用文献	192
第7章 実規模深冷蒸留塔の分離特性	193
7・1 緒言	193
7・2 米国ロスアラモス研究所における深冷蒸留システム	194
7・3 実験手法	198
7・3・1 単塔実験	198
7・3・2 2塔カスケード実験	199
7・3・3 4塔カスケード実験	200
7・4 解析手法	201
7・4・1 HETPの決定法	201
7・4・2 動特性解析	203
7・5 測定結果及び考察	206
7・5・1 塔内の圧力損失及び液ホールドアップ	206
7・5・2 HETPに影響を与える因子	209
7・5・3 塔の動特性	217

7・5・4 塔カスケードの分離性能の実証	219
7・6 結言	224
引用文献	225
第8章 総括	226
謝辞	231
発表論文目録	232

第1章 緒論

1・1 核融合炉における水素同位体分離プロセス

核融合炉におけるトリチウム燃料サイクルは^{1,2}、

(1) 燃料ガスの重水素及びトリチウム(D-T)の燃焼率が1~10%であることから、燃焼後のガスをプラズマから取り出しトリチウムを回収再利用するための 燃料ガス精製・循環システム

(2) プラズマでのトリチウム燃焼分及びトリチウム崩壊による減少分を補うために、リチウム化合物からなるブランケットを設置し、生成するトリチウムを回収・精製する ブランケット・トリチウム回収システム

(3) 炉に初期送荷するトリチウムを製造する トリチウム製造システム

(4) トリチウム取り扱い施設廃ガスからトリチウムを除去・回収する トリチウム除去システム、

から構成される。なかでも燃料ガス精製・循環システム及びブランケット・トリチウム回収システムは、核融合炉燃料サイクルの中核をなすプロセスである。燃料ガス精製・循環システムでは、プラズマ排ガス中の不純物(C、N、O等)を除去後、水素同位体分離により、ヘリウム、軽水素(H)の除去、プラズマ加熱中性子ビーム用高純度重水素の精製、燃料ガス(D-T)の精製を行なう。ブランケット・トリチウム回収システムでは、ブランケット中のリチウムから中性子照射により生成するトリチウムをヘリウムスイープガスで回収し、やはり不純物(C、N、O等)の除去後、水素同位体分離によりトリチウムの回収を行なう。上記のシステムから構成される核融合炉トリチウム燃料サイクルの、現在考えられている概念図をFig. 1-1に示した。

このように、水素同位体分離プロセスがトリチウム燃料サイクルの鍵をにぎる重要な過程となる。この水素同位体分離プロセスに必要とされる条件は

(1) 連続処理が必要となる。

(2) 装置の格納の必要性から(放射性物質であるトリチウムを大量に取り扱う)、できる限りコンパクトでなければならない。

(3) 高い分離性能を要する。燃料ガス精製・循環システムでは、高純度重水素、トリチウムを精製する、不純物としてのヘリウム、軽水素をトリチウム濃度を環境放出レベル以下に下げて除去する、以上の要求を同時に満たさねばならない。ブランケット・トリチウム回収システムにおいても同様である。

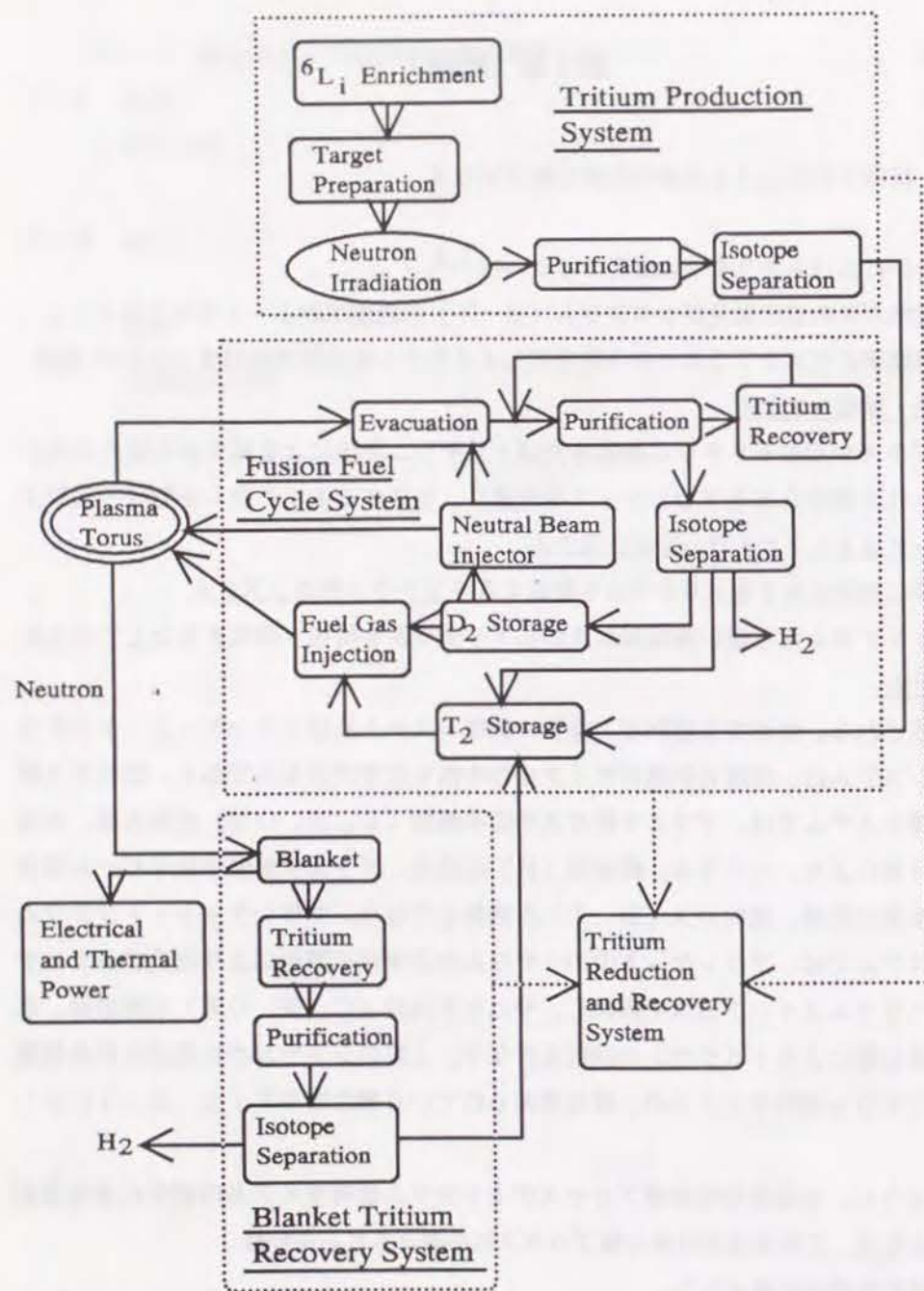


Figure 1-1 Tritium processing of thermonuclear fusion reactor.

水素同位体分離法には幾つかの方法が提案されている。以下に代表的な水素同位体分離法を示す。

(1) 深冷蒸留法（蒸気圧の差を利用する。）

操作条件：約20 K、大気圧

長所：小規模装置で高い分離係数が得られる。大流量の連続処理が可能である。

短所：液化水素としてトリチウムを取り扱うため、インベントリーが大きい。

冷却材喪失に伴う圧力暴走防止処置、極低温用断熱処置が必要となる。

(2) 熱拡散法（熱拡散効果）

操作条件：中心部は～ 1000 K、冷壁は常温以下、大気圧

長所：装置の構造及び操作が簡単である。インベントリーが小さい。

短所：大流量の連続処理ができない。高い分離係数を得るには装置が大型化する。

(3) ガスクロマトグラフ法（吸着量の差）

操作条件：77 K（液体窒素温度）、大気圧の数倍

長所：装置の構造が簡単である。インベントリーが小さい。装置の安全性が高い。

短所：小流量の回分処理が原則である。操作条件（成分保持時間の設定等）の設定が困難である。キャリアガスとの分離行程が別途必要となる。

深冷蒸留法は³水素同位体間の蒸気圧の差を利用するものである。水素同位体間では蒸気圧の差が大きく、例えば大気圧でH₂とHDが気液平衡状態にあるとき、両分子種の相対揮発度は約1.5になり、H₂とT₂では約3.5に達する。従って、小規模の蒸留装置で高い分離係数を得ることが可能である。蒸留操作であることから、連続処理が容易であり、水素を液化することから大流量の処理も可能である。欠点としては、液化することから装置内のトリチウムインベントリーが大きくなること、液体水素温度で運転するための特別な断熱処置、冷媒喪失の際の圧力暴走処置、冷媒を得るためのヘリウム冷凍機等、装置全体としては複雑になることが挙げられる。

熱拡散法は、混合気体が温度勾配の存在する場に置かれたとき、分子量の小さい成分が高温側、大きい成分は低温側に移動する熱拡散効果を利用するものである。この分離法は、原爆製造に関連してウラン同位体分離を行なうために、向流型熱拡散塔が考案されることで確立した⁴。向流型熱拡散塔とは、円筒の中心に熱線を張り、塔壁を冷却することで水平方向に温度勾配を作り、更に鉛直方向での自然対流による循環流で多段の分離効果を得ようというものである。ウラン等重元素の同位体分離法としては分離係数が小さくエネルギー効率が著しく悪いために、原子力発電炉の燃料製造といった商業面でのウラン濃縮プラントには採用されなかった。しかしながら水素同位

体においては、熱拡散係数の差が比較的大きく、単一の熱拡散塔で比較的大きな分離係数を得ることが可能であり、装置の構造が簡単で可動部を持たないため信頼性が高いこと、インベントリーが小さい等の長所により、水素同位体分離法の1つとして再び注目を集めている^{5,6}。但し、塔内の自然対流を乱さない程度のフィード流量しか供給できず、大流量の連続処理には本質的に適さない。

ガスクロマトグラフ法は、水素同位体間の吸着量の差を利用するものである。従来ガスクロマトグラフ法は水素同位体6成分の分析に使用されてきたものであり、吸着材には、表面に鉄・マンガン等の金属塩をコーティングしたアルミナが用いられる。分離用カラムを液体窒素温度にまで冷却することで水素同位体6成分の分離が可能となる^{7,8}。通常ガスクロマトグラフを分析手段として用いる場合、カラムに導入できる量は 1 cm^3 程度であるが、カラムを大きくする、あるいは複数のカラムを用意し逐次ガスを導入することで処理量を増加させることが可能となる。装置内のインベントリーが小さい、構造が簡単である、装置の安全性が高い等の長所により、ドイツ・カールスルーエ研究所等で実用化を目指した研究が行なわれているが⁹、少量の回分処理が原則であり、キャリアガスとの分離過程が別途必要となる等欠点を有する。

その他の分離方法としては、フッ化メタンの形でのレーザー法による水素同位体分離法の研究もなされているが¹⁰、フッ化メタンからの水素への還元法に問題があり、有望なプロセスにはまだ至っていない。

以上代表的な水素同位体分離方法及びその概要を記述した。各分離法とも長所、短所あわせ持っており、同位体分離の条件：処理流量、要求される同位体純度に合せて条件に適した分離方法を選択する必要があることはいうまでもない。しかしながら、核融合炉燃料サイクルにおける燃料循環システム及びブランケット・トリチウム回収システムの水素同位体分離方法としては、上記の要求される条件をすべて満たすのは深冷蒸留法である。また、極低温で操作する、液体水素を取り扱うという特殊性はあるものの、原理的には蒸留操作という確立した技術であり信頼度も高い。以上の理由により、核融合炉燃料サイクルにおける水素同位体分離法として深冷蒸留が適しているという結論が、核融合工学の分野での一致した見解となっている。

1・2 深冷蒸留法に関する従来の研究

核融合炉トリチウム燃料サイクルにおける水素同位体分離プロセスでは、実験炉規模で処理量が $\sim 100\text{ mol/h}$ であり、液体水素量としては $\sim 50\text{ cm}^3/\text{min}$ 程度となる²。従って塔径はかなり小さくなることが予想され、充填塔が用いられる。Fig. 1-2にその概念図を示した。

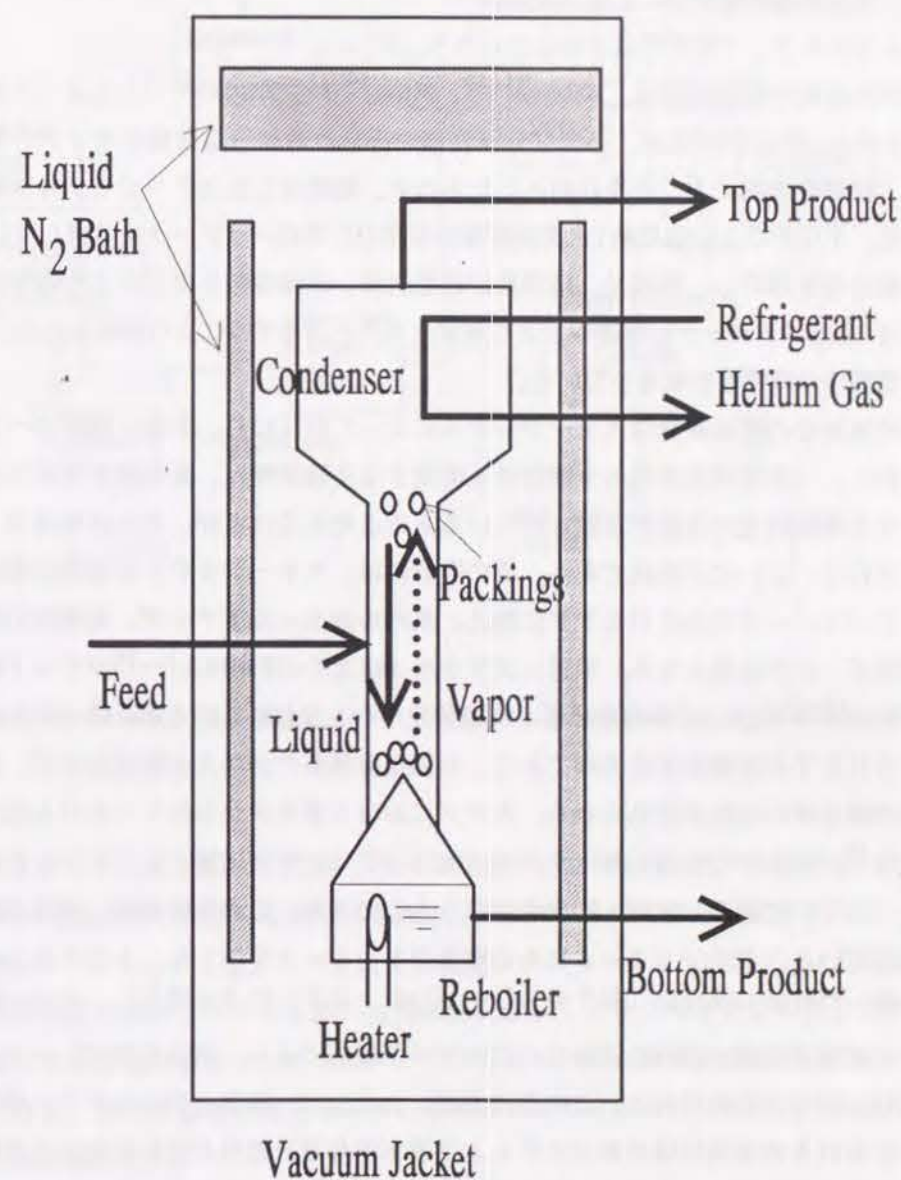


Figure 1-2 Cryogenic distillation column separating hydrogen isotopes.

液体水素の沸点である約20 K付近で塔が運転されるため、真空断熱槽内に塔本体が設置され、更に、輻射熱の侵入を軽減するために周囲に液体窒素槽が配置される。この深冷蒸留塔の研究開発プログラムは、

(1) 塔の設計・操作及び塔カスケード構成を検討する解析研究及びコンピュータコードの開発

(2) 深冷蒸留塔の分離特性に関する基礎実験研究

(3) 実規模深冷蒸留塔による実証試験

以上3つのステップから形成されるであろう。

深冷蒸留塔の解析研究は、Wilkes^{11,12}、Misra^{13,14}、Bartlit^{15,16}らによって最初に行なわれた。彼らの研究は、必要な分離性能が得られる深冷蒸留塔のサイズ、塔カスケード構成を決定することを目的としたもので、簡略化したステージモデル（蒸発潜熱の差、トリチウムの崩壊熱、水素同位体の非理想性等のパラメータを考慮しない。）で分離特性を解析し、還流比、塔頂及び塔底流量、理論段数を決定するものであった。木下は³上記パラメータも考慮したより厳密なステージモデルにより解析を行ない、深冷蒸留塔の分離特性を報告している。

深冷蒸留塔の解析研究はステージモデルによって行なわれ、必要な解析コードも整備された。一方深冷蒸留塔の分離特性を測定する実験研究は、高純度トリチウムを必要とする軍事研究で技術が蓄積されているものと考えられるが、その成果はほとんど公表されていないのが現状である。塔の設計には、ステージモデルと実際の蒸留塔をつなぐパラメータであるHETPに加え、塔内の液ホールドアップ、充填部の圧損等の実験データが必要となる。米国ロスアラモス研究所のBartlit^{15,16}マウンド研究所のWilkes^{12,17}によって深冷蒸留塔の実験研究がおこなわれているが、限られた条件におけるHETPを報告するのみであり、明確な実験条件が与えられておらず、加えて、両者の報告値には差が認められる。カナダにおける重水炉からのトリチウム回収プラントは¹⁸、重水中で生成したトリチウム水(DTO)を濃縮後、トリチウム水を水素ガス(DT)に還元し濃縮・回収を行なうものであり、この最終段階に深冷蒸留塔を採用している。Fig. 1-3にその概念フローシートを示した。トリチウム水を触媒を使った化学交換反応($DTO + D_2 = D_2O + DT$)により還元し、水分の除去後、3本の深冷蒸留塔を直列に連結したカスケード構成により、回分操作的にトリチウムの回収を行なうものである。この深冷蒸留システムは、核融合炉トリチウム燃料サイクルにおける水素同位体分離システムとは基本的な設計思想が異なるため（高純度トリチウムを回収することのみが目的である。）、そのデータをそのまま適用できない。加えて、プラント建設の際に使用したであろう基礎データは公表されていない。建設された深冷蒸留システムは実験データを取得するものではありえず、今後詳細な実験

データが報告される可能性も少ない。このシステムの運転は最近開始されたが、トリチウム水漏洩による汚染問題等により、目標とする定常運転には課題を残しているようである。

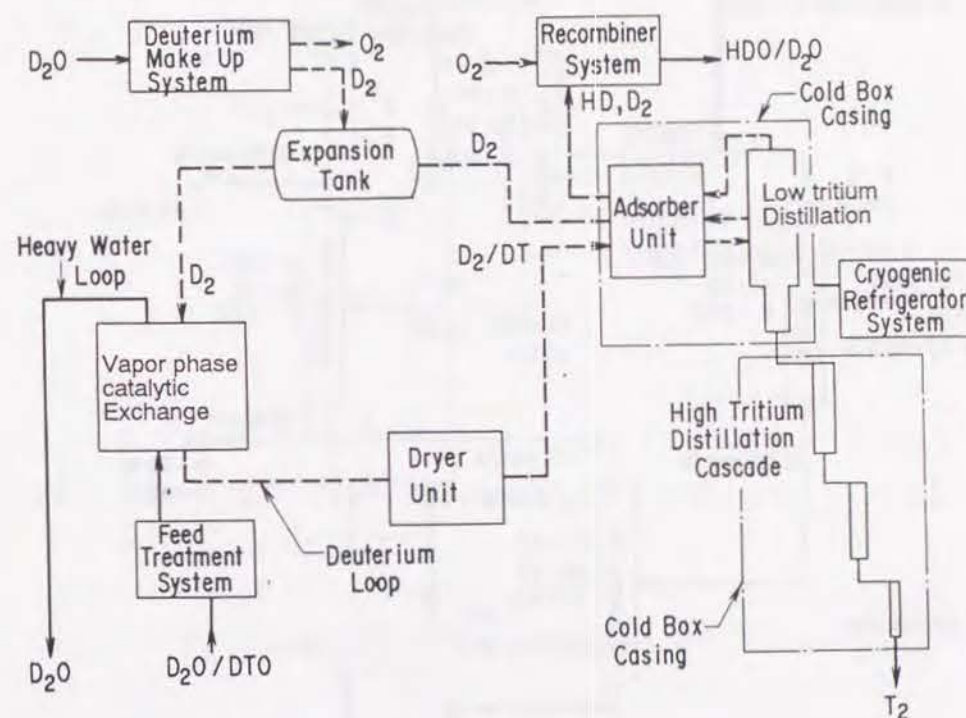


Figure 1-3 Overall flow diagram of tritium recovery facility at Darlington in Canada.

米国ロスアラモス研究所には、世界で唯一の核融合炉燃料循環システムを模擬したシステム¹⁹が建設されている。水素同位体分離システムは4本の深冷蒸留塔カスケードから構成されている。Fig. 1-4にその概念フローシート及び設計データを示した。この実規模深冷蒸留システムを用いた実験研究が、1987年より日本原子力研究所との間での日米協力研究としてスタートし、現在データの蓄積及び解析が行なわれている。以上、深冷蒸留塔に関する解析、実験研究の現在までの状況を述べてきた。以下にその詳細を記す。

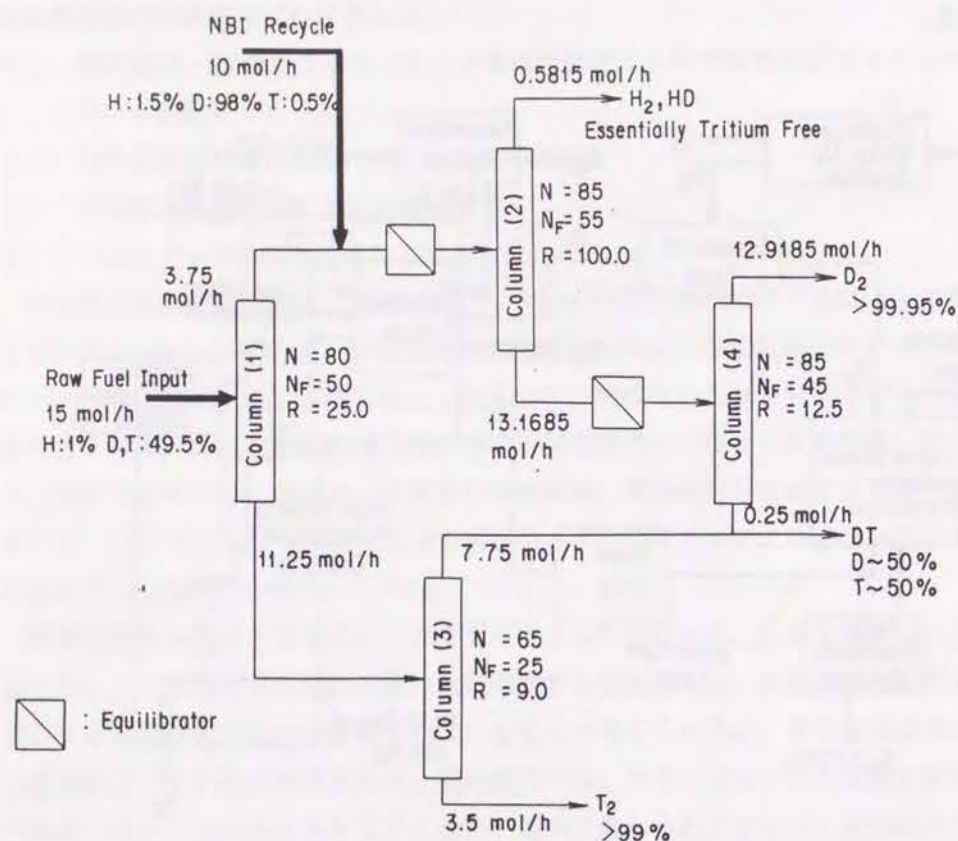


Figure 1-4 Conceptual flow diagram of isotope separation system of TSTA (Tritium Systems Test Assembly) at Los Alamos National Laboratory in USA.

1・2・1 シミュレーション手法

深冷蒸留塔の詳細な解析は、先に記述したように、木下³によりステージモデルを用いて行なわれた。Fig. 1-5は解析に用いたモデルカラムを示している。

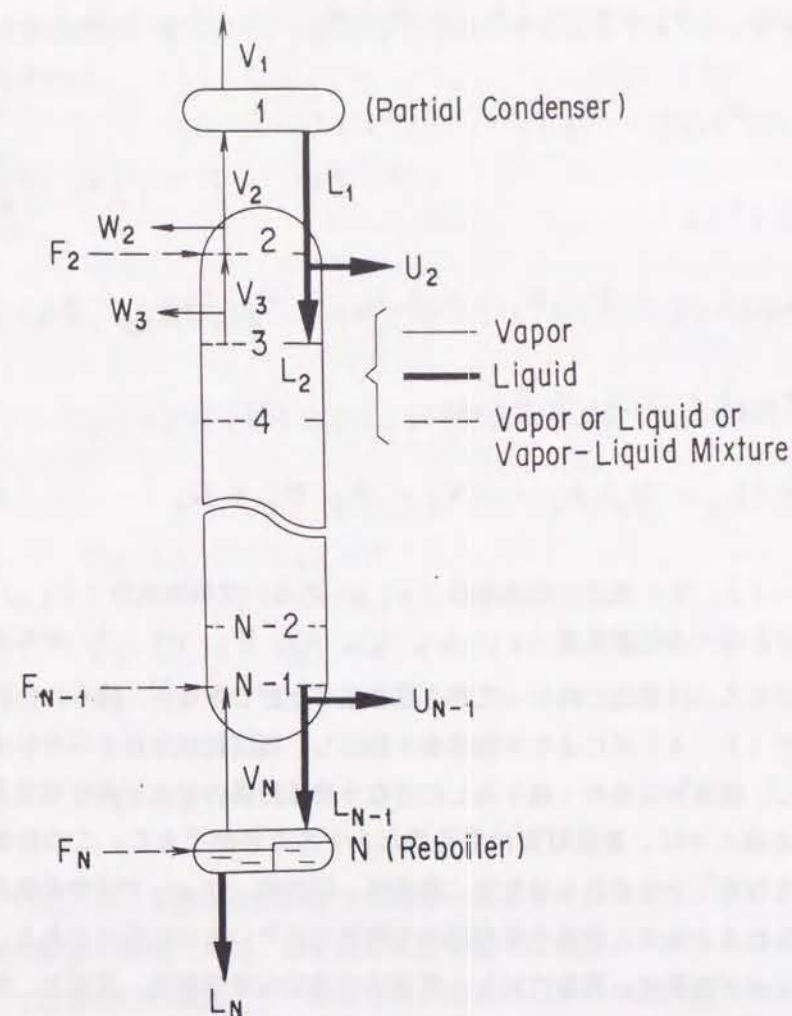


Figure 1-5 Model column for mathematical simulation.

(1) 定常シミュレーション

定常状態では、各段の物質収支及び熱収支より以下の基礎式を導くことができる。

$$\begin{bmatrix} B_{i,1} & C_{i,1} & 0 & \cdots \\ A_{i,2} & B_{i,2} & C_{i,2} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{i,j} & B_{i,j} & C_{i,j} & \cdots \\ 0 & \cdots & \cdots & A_{i,N} & B_{i,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ \vdots \\ x_{i,j} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{i,1} \\ D_{i,2} \\ \vdots \\ D_{i,j} \\ D_{i,N} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

$$A_{i,j} = L_{j-1}, \quad B_{i,j} = -(V_j + W_j) K_{i,j} - (L_j + U_j),$$

$$C_{i,j} = V_{j+1} K_{i,j+1}, \quad D_{i,j} = -F_j z_{i,j}, \quad (1.2)$$

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j}, \quad (1.3)$$

$$E_{j,in} = L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} + F_j H_{Fj} + H_{Lj} (x_{3,j} + x_{5,j} + x_{6,j}) \lambda + q_j = E_{j,out}$$

$$= (L_j + U_j) h_j + (V_j + W_j) H_j + Q_j, \quad (1.4)$$

(1.1) ~ (1.3) 式は、塔底成分 ($x_{i,N}$) あるいは塔頂成分 ($y_{i,n}$)、及びフィード成分と塔内の気液流量 ($z_j, L_j, U_j, V_j, W_j, j=1 \dots N$) が与えられれば、逐次塔頂あるいは塔底に向かって解き進めることができる²⁰。得られた塔内組成分布に対して (1.4) 式により気液流量を修正し、再び組成分布を再計算する。これを繰り返し、収束判定条件 (繰り返しに伴う計算結果の変化がある判定条件以下になる等) を満たせば、最終計算結果を得たとすることができる。この計算方法は、実験結果から HETP を求める場合等、塔底流、塔頂流、フィード流中の組成、気液流量が与えられるときは、計算手順が極めて簡便でありいまだに有用である。しかしながら、フィードの組成、流量に対し、蒸留塔の適切な理論段数、還流比、塔底及び塔頂流量を求めるという設計問題には適していない。又段数が多くなると、計算を進める時の誤差が直接積み重なってしまうという欠点を持つ。

(1.1) 及び (1.2) 式は、各段の温度 ($T_j, j=1 \dots N$)、フィード組成及び塔内の気液の流量を与えれば (気液平衡比の計算には液成分 $x_{i,j}$ が必要であるが、理想系を仮定して初期値を求めればよい。) 行列の係数がすべて求まり、3 項行列式として解くことができる^{20, 21}。求まった塔内組成分布に対し各段の温度を再計算し更に (1.4) 式で塔内気液流量を求め直し、行列式の全係数を再び求めて 3 項方程式を解く。以上の計算を繰り返し、ある塔内の温度分布及び流量分布に対し (1.1) 及び (1.2) 式を解いて得た塔内組成分布が、収束判定条件 (各段での物質収支が計算誤差以内で成立する) を満たせば、真の解 (温度分布、流量分布、塔内組成分布) が得られたものとする。この計算方法は、蒸留塔の設計問題にも適応しており、かつ計算手法も簡単である。しかしながら、理論段数及び還流比が大きい場合、極めて収束が遅くなるという欠点を持つ。木下は³、Tomich²³が報告した Newton-Raphson 法を

利用した計算法を用いることで、この欠点を克服できることを示した。今、次に示す関数を導入すれば、

$$S_j = \sum_{i=1}^m K_{i,j} x_{i,j} - 1, \quad (j=1 \dots N), \quad (1.5)$$

$$E_j = 1 - E_{j,out}/E_{j,in}, \quad (j=1 \dots N), \quad (1.6)$$

(1.1) ~ (1.4) 式を解くことは、以下の非線形連立方程式を解くことに帰着する。

$$\begin{aligned} S_1(T_1, \dots, T_N, L_1, \dots, L_N) &= 0 \\ &\dots \\ S_N(T_1, \dots, T_N, L_1, \dots, L_N) &= 0 \\ E_1(T_1, \dots, T_N, L_1, \dots, L_N) &= 0 \\ &\dots \\ E_N(T_1, \dots, T_N, L_1, \dots, L_N) &= 0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

(1.7) 式における物質及び熱収支から得られる $2N$ 個の式は、各段の温度及び流量 $2N$ 個の変数の関数である。厳密には気液平衡比は液組成の関数となるが、理想系を仮定して温度のみの関数として解を求め、得られた解に対し気液平衡比を求め直し、再び (1.7) 式を解くという繰り返し計算を行えば良い。温度分布及び流量分布の値を (1.1) 及び (1.2) 式を単純に繰り返して解くことで修正していくかわりに、Newton-Raphson 法で温度及び流量の値を修正し、迅速に収束解を得ることができる。さらに木下は、水素同位体系に対して導かれる (1.7) 式を検討した結果、Tomich の方法を改良し、計算時間を大幅に短縮できる以下の解析手法を報告している²⁴。(1.7) 式は $2N$ 個の変数を持ち、その Jacobian 行列を求めるのにかなりの計算時間を要するが、水素同位体系に対して導かれる (1.7) 式は液流量に対しては敏感ではない。そこで、水素同位体系の非理想性の修正と同様に、液流量の修正を繰り返し計算で行ない、(1.5) 式を温度を変数として Newton-Raphson 法で解けば、Jacobian 行列の次数を半分にすることができ、計算時間を大幅に短縮することができる。加えて、Newton-Raphson 法のかわりに Broyden の Quasy-Newton 法²⁴を適用すれば、Jacobian 行列及びその逆行列を、変数の修正値を計算するたびに求める必要がなくなり、さらに計算時間の短縮をはかることができる。

(2) 非定常シミュレーション

非定常における基礎式の導入にあたって以下の仮定を適用する。

- (i) 熱収支及び水素同位体の非理想性を考慮しない。
- (ii) 塔内の蒸気のホールドアップは液ホールドアップに対し無視できる。
- (iii) 各段の液ホールドアップのモル数は変化しない。

上記の仮定で無視しているファクターは、より厳密な非定常シミュレーションを行なうためには考慮すべきものである。しかしながらこの単純化したモデルを用いても、深冷蒸留塔の制御系を設計することを目的に塔の動的挙動を検討する場合、定性的にはもちろん定量的にもほぼ妥当な結果が与えられることが予想される。(i)及び(ii)の仮定で無視したファクターについては、木下は、そのファクターを考慮したより厳密なシミュレーション手法についても報告しているが^{3, 25}、ここでは単純化したモデルに基づくシミュレーション手法を示す。

各段の物質収支を取れば、以下の連立常微分方程式を得る。

$$H_{Lj} \frac{dx_{i,j}}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} + F_j z_{i,j} \quad (1.8)$$

(1.8) 式はよく知られている常微分方程式の数値計算法、Runge-Kutta-Gillあるいは改良Euler法²⁶によって解くことが可能である。改良Euler法は、計算手法が簡単でありかつ十分な精度を持っているため³、実験室規模の蒸留塔（理論段数が小さい）動特性解析には適している。しかしながら、核融合燃料サイクルにおける深冷蒸留塔（80段近くの理論段数を持つ。）、さらには、複数の塔から構成されるカスケードの動特性解析を行なう場合、時間のステップ幅を大きく取ることができないために膨大な計算時間を要し実用的ではない。木下は²⁷、計算時間を大幅に短縮することができ、塔カスケードの動特性解析を可能とする方法として、Ballard-Brosilowのアルゴリズムを適用した解析手法を報告している。

1・2・2 実験研究

現在までに報告された深冷蒸留塔に関する実験研究の概要をTable 1-1に示した。先に記述したように、深冷蒸留塔による水素同位体分離に関する実験研究は軍事技術に近いことからほとんど公表されておらず、Table 1-1に示したものがすべてである。深冷蒸留塔の先駆的実験研究は、Fooksonら^{28, 29}によって最初に行なわれた。彼らは、内径2.5 cm高さ30 cmの充填塔によりStedmanパッキングを用いてH₂-HD系の蒸留実験を行なっている。実験装置の制限から、塔は回収部のみを持つ構造であり、実験条件もほぼ全還流操作であった（少量のフィード供給及び抜き出し実験のみ可能であった。）。彼らの実験はホールドアップ測定が主であり、分離特性に関するデータは少ないが、Fenske³⁰の式により概略のHETPを求め、2.5 cmと報告している。Sellersらは³¹、内径2.7 cmで10段の泡鐘塔により、H₂-HD系の

Table 1-1 Outlines of previously published experimental works on cryogenic distillation columns separating hydrogen isotopes

System	Experimental apparatus and conditions	Workers
H-D	Packed column (0.95 cm I. D. x 45.7 cm H) Packing : Eglin (1.5 mm) Heli-Pak (1.8 mm) No detailed information was given	Bartlit et al.
H-D-T	Packed column (0.6 cm I. D. x 50.0 cm H) Packing : Eglin (3.0 mm) High reflux ratio conditions	Wilkes
H ₂ -HD	Packed column (2.5 cm I. D. x 30 cm H) Packing : Stedman packing The column had a stripping section only. High reflux ratio conditions	Fookson et al.
H ₂ -HD	Bubble-cap column (2.7 cm, 10 stages) The column had a stripping section only. High reflux ratio conditions	Sellers et al.

蒸留実験を行なっている。やはり実験装置上の制約から、塔は回収部のみを持つ構造であり、ほぼ全還流操作で実験が行なわれた。Fenskeの式によって得られる段数と実際の塔の段数から、塔効率を求めており、約0.3~0.45と報告している。Fooksonら及びSellersらの実験は、深冷蒸留塔の分離特性を議論するには不十分なものではあるが、当時の極低温技術の不備から派生する実験データの不確定性を考慮すれば、やむをえないものであった。

深冷蒸留塔の実験研究はその後公表されたものがなかったが、核融合トリチウム燃料サイクル技術における有望な水素同位体分離技術として注目を集めたことから、Bartlitら^{15, 16} Wilkes^{12, 17}による実験結果が発表された。Bartlitらは内径0.95 cm高さ45.7 cmの塔にEglin(1.5mm)及びHeli-Pak(1.8 mm)を充填し、H-D系で蒸留実験を行なった。幅広い蒸気速度下でHETPを測定した結果 5 ± 0.5 cmであったと報告しているものの、実験条件加えて、HETPを決定するに至った計算手法及び仮定については報告されていない。Wilkesは、内径0.6 cm高さ50 cmの塔に、Eglin(3 mm)を充填し、H-D-T系で実験を行なっている。全還流に近い条件で蒸留を行ない、主成分であった H_2 -HDに対しFenskeの式を適用してHETPを求め、 ~ 2 cmの値を報告している。

このように最近報告された深冷蒸留塔に関する実験研究においても、実験条件が不明確である、HETP決定に用いた解析手法が不明確あるいはFenskeの式による概略値を求めたのみである、報告者によって測定値が異なるという重大な問題が存在している。深冷蒸留塔に関する今後の詳細な、かつ系統だった実験研究が強く望まれる。

以上蒸留塔の実験研究に絞って従来の研究状況を記述したが、解析研究のみならずHETPを決定するための実験データ解析において、気液平衡データが必須であることはいままでもない。核融合炉燃料サイクルの水素同位体分離プロセスではHe-水素同位体7成分系を取り扱う。水素同位体6成分系の気液平衡に関しては、Souers³²らが平衡推算式を提唱しており、解析研究にはこの推算式が用いられてきた³。ところが、Heに対する水素同位体の気液平衡(He溶解度)は、塔の操作条件である常圧付近のデータがほとんど存在していない。このHe-水素同位体系気液平衡の実験データ取得も今後の大きな課題の一つといえよう。

1・3 本研究の目的と概要

深冷蒸留塔の解析研究は、前節に記述したように、ステージモデルによって行なわれている。このモデルが持つ最大の利点は、ただ一つのパラメータHETP(1理論段高さ)により解析モデルと実際の蒸留塔を関連づけられることにある。深冷蒸留塔では水素同位体6成分を取り扱うが、多成分系への適用が容易なことも大きな利点の一つである。ステージモデルのもう一つの重要な特徴として、動特性解析が容易であることが挙げられる。核融合炉燃料サイクルにおける水素同位体分離プロセスでは、要求される分離性能が厳しいことに大きな特徴がある。従って、塔の設計においては、サイズ(塔径、塔高、フィード位置)及び操作条件(流量、還流比)の決定と同等に、製品純度を一定に保つ制御系の構成が重要課題であり、制御系を含めた塔あるいは塔カスケードの動特性解析が必要不可欠である。動特性解析において、基礎式が時間の連立常微分方程式となるステージモデルは大きな利点を有しているといえよう。例えば、塔高さ方向の連続物質移動を考えるならば、高さ方向と時間の連立偏微分方程式を複数の塔に対して解く必要性が生じ、計算の安定性は大きく損なわれる。このような長所を持つステージモデルではあるが、重要なパラメータであるHETPの理論的推算は困難であり、実験によって測定しなければならない。塔内の液ホールドアップ、フラッシング速度等のデータも、システムのトリチウムインベントリを求め、塔内蒸気速度を決定するために必要である。He-水素同位体系気液平衡データに関しては、不足しているHeの溶解度測定が必要である。以上の基礎データの取得に続いて、実規模深冷蒸留塔の分離特性把握にも取り組む必要がある。深冷蒸留塔の制御系の検討が重要課題であることを先に記述したが、製品純度測定のための分析・モニター手法の確立が、この課題の大きな関門となっている。ヘリウム-水素同位体系の分子種分析にはガスクロマトグラフ法が用いられており、それ以外の信頼すべき分析手法はいまだ確立されていない。ガスクロマトグラフ法は実験室での分析手段として用いられてきたものであり^{7, 8}、制御系のモニターとして使用するためには、克服すべき課題も多い。本論文は、核融合炉燃料サイクルにおける深冷蒸留塔による水素同位体分離に関する未解決な数多くの問題の内、次の4点の重要課題に対して行なった実験的研究の結果を記述するものである。

- (1) ヘリウム-水素同位体系の気液平衡の測定。
- (2) 深冷蒸留塔の分析手法の確立及び制御系の考察。
- (3) 深冷蒸留塔の定常分離特性及び動特性と影響を与える諸因子の検討。
- (4) 実規模蒸留塔による分離性能の実証。

第2章では、

ヘリウム-水素同位体系の気液平衡について記述する。現在まで報告されている水素同位体6成分系の気液平衡データ及び平衡推算式を紹介し、ヘリウムに対する気液平衡に関して、著者の行った測定結果及び理論的考察について記述する。更に、得られた気液平衡データを用いて、深冷蒸留塔の分離特性に対するHeの影響を解析検討する。

第3章では、

深冷蒸留塔の制御系に用いる分析手段としてのガスクロマトグラフ法に関して、その充填材の選択処理方法、成分の同定に必要な各成分の保持時間の推算式を検討する。また、深冷蒸留塔の制御系に対して、ガスクロマトグラフを分析モニターとして用いた場合の特性、特に分析に要する遅れ時間が与える影響を考察する。

第4章では、

窒素-アルゴン系による深冷蒸留塔の定常分離特性及び動特性の測定結果を示す。水素同位体系による深冷蒸留実験では、塔内径、充填物の種類・サイズを広範囲に変えた実験は困難である。本章では、これらファクターに注目して、分離特性に与える影響を検討する。

第5章では、

水素同位体系による深冷蒸留塔の分離特性の測定結果を記述する。定常分離特性に関しては、影響を与える主因子と考えられる、塔内蒸気速度、還流比、フィード流量が与える影響を検討し、また、微量成分としてのトリチウムの挙動を検討する。塔及び塔カスケードの動特性に関しては、考慮すべきファクターを考察し、シミュレーションモデルの妥当性を検証する。

第6章では、

塔内の物質及び熱移動速度を考慮したモデルに基づいて深冷蒸留塔の特性を解析し、ステージモデルによるシミュレーションとの比較から、HETPの各種ファクターに対する依存性の定量的考察を行なう。

第7章では、

米国ロスアラモス研究所にて行なわれた実規模深冷蒸留塔による実験結果を記述する。実験室規模の蒸留塔で得られたデータと、実規模蒸留塔によるデータを比較し、スケールアップの問題を検討する。更に、複数の塔をカスケード構成して行なった性能実証試験の結果を報告する。

最後に、第8章の総括において、本研究で明らかになったことを要約する。

使用記号

- F_j : j 段目に供給されるフィード流量 (mol/h)
 H_j : j 段目を去る蒸気流のエンタルピー (J/mol)
 h_j : j 段目を去る液流のエンタルピー (J/mol)
 H_{Fj} : j 段目に供給されるフィード流のエンタルピー (J/mol)
 H_{Lj} : j 段目の液ホールドアップ (mol)
 $K_{i,j}$: i 成分の j 段目における気液平衡比 (-)
 L_j : j 段目を去る液流量 (mol/h)
 m : 成分数 (-)
 N : 全理論段数 (-)
 Q_j : j 段目で取り除かれる熱量 (J/h)
 q_j : j 段目で加えられる熱量 (J/h)
 R : 還流比 (-)
 T_j : j 段目の温度 (K)
 t : 時間 (hr)
 U_j : j 段目でのサイドカット液流量 (mol/h)
 V_j : j 段目を去る蒸気流量 (mol/h)
 W_j : j 段目でのサイドカット蒸気流量 (mol/h)
 $x_{i,j}$: j 段目を去る液流中の i 成分のモル分率 (-)
 $y_{i,j}$: j 段目を去る蒸気流中の i 成分のモル分率 (-)
 $z_{i,j}$: j 段目に供給されるフィード流中の i 成分のモル分率 (-)
 λ : トリチウムの崩壊熱 (J/mol·h)

添え字

3:HT、 5:DT、 6:T₂

1. L. J. Wittenberg, : J. Fusion Energy, 1, 155 (1981).
2. J. L. Anderson, : "Tritium Systems Test Assembly at the Los Alamos National Laboratory, Final Safety Analysis Report," Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545, USA (1982).
3. M. Kinoshita, : PhD Dissertation, Kyoto University (1983).
4. W. H. Furry, R. C. Jones and L. Onsager, : Phys. Rev., 55, 1083 (1939).
5. W. M. Rutherford and C. N. Lindsay, : Fusion Technology, 8, 2278 (1985).
6. I. Yamamoto, M. Takakuwa and A. Kanagawa, : J. Nucl. Sci. and Technol., 27, 631 (1990).
7. P. P. Funt and H. A. Smith, : J. Phys. Chem., 65, 87 (1961).
8. E. H. Carter, Jr. and H. A. Smith, : J. Phys. Chem., 67, 1512 (1963).
9. H. Frischmuth, J. Perchermeier, A. Stimmelmayer and H. Weichselgartner, : Fifth Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, April 26-28, Knoxville, 1983, p. 267.
10. J. A. O'Neill, K. B. Woodall, J. R. Robins, F. E. Bartoszek and H. D. Morrison, : Fusion Technology, 8, 2273 (1985).
11. W. R. Wilkes, : CONF-750989, IV, 266 (1976).
12. W. R. Wilkes, : MLM-2129, p. 8, Monsanto Research Corporation, Mound Laboratory (1974).
13. B. Misra and V. A. Maroni, : Nucl. Technolo., 35, 40 (1977).
14. B. Misra and J. F. Davis, : ANL-78-96, Argonne National Laboratory (1980).
15. J. R. Bartlit, R. H. Sherman and R. A. Stutz, : Cryogenics, 19, 275 (1979).
16. J. R. Bartlit, W. H. Denton and R. H. Sherman, : Proc. 3rd Topical Meeting on Technol. of Controlled Nuclear Fusion, Santa Fe, New Mexico, May 9-11, 1978, pp. 778-783.
17. W. R. Wilkes, : MLM-2502, p. 10, Monsanto Research Corporation, Mound Laboratory (1978).
18. K. Y. Wong, : "Canadian Tritium Experience", Canadian Fusion Fuels Technology Project, 1984 by Ontario Hydro, 2700 Lakeshore Road, West Mississauga, Ontario, L5j 1K3, Canada.
19. J. L. Anderson et al., : Fusion Technology, 14, 438 (1988).
20. E. W. Thiele and R. L. Geddes, : Ind. Eng. Chem., 25, 28 (1983).
21. N. R. Amundsen and A. J. Pontinen, : Ind. Eng. Chem., 50, 730 (1958).
22. J. C. Wong and G. E. Henke, : Hydrocarbon Processing, 45, 155 (1966).
23. J. F. Tomich, : AIChE J., 16, 229 (1970).

24. M. Kinoshita, : Fusion Technology, 6, 574 (1984).
25. M. Kinoshita, : JAERI-M 82-214, Japan Atomic Energy Research Institute, (1983).
26. C. R. ワイリー, : "工業数学(上)", ブレイン図書出版, 1982 ; p. 105.
27. M. Kinoshita, : Fusion Technology, 9, 492 (1986).
28. A. Fookson, P. Pomerantz and E. H. Rich, : J. of Research of the National Bureau of Standards, 47, 31 (1951).
29. A. Fookson, P. Pomerantz and S. Rothberg, : J. of Research of the National Bureau of Standards, 47, 449 (1951).
28. E. S. Sellers and D. R. Augood, : Trans. Instn Chem. Engrs., 34, 53 (1956).
30. Fenske, : Ind. Eng. Chem., 24, 482 (1932).
31. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550, 1979 ; p. 46.

第2章 ヘリウム-水素同位体系の気液平衡

2・1 緒言

核融合炉燃料ガス精製・循環システムでは、深冷蒸留塔の配管閉塞の原因となるプラズマ排ガス中の不純物(C、N、O等)を除去後(低温吸着塔が考えられる¹)、深冷蒸留塔による水素同位体分離システムでヘリウム、軽水素(H)の除去を行なう*¹。ブランケット・トリチウム回収システムでは、ヘリウムスイープガス中の水素同位体を深冷蒸留塔で分離し、トリチウムを回収する^{2,3}。水素同位体からヘリウムを除去する1つの有望な方法として、流下液膜式ヘリウム分離塔⁴が提案されている*²。流下液膜式ヘリウム分離塔は、Fig. 2-1に示すように、概念的には深冷蒸留塔の凝縮器が流下液膜式になっていてHeを分離するものと考えて良い。このように核融合炉における水素同位体分離プロセスでは、ヘリウム-水素同位体7成分系を取り扱うこととなる。水素同位体については、 H_2-HD-D_2 系^{5,6}、 H_2-HT-T_2 系⁷、 D_2-DT-T_2 系^{7,8}の実験データが報告されており、この実験データを整理して、Souersらが^{9,10}水素同位体6成分の気液平衡推算式を提案している。一方、ヘリウム-水素同位体系の気液平衡に関しては、 $He-H_2$ 系の実験データ¹¹⁻¹⁷が比較的豊富に存在する。しかしながら、その実験データは、 $He-H_2$ 系の熱力学的研究、液体水素貯蔵システムへの応用¹²(ヘリウムガスが液移送に用いられる。)、巨大惑星(液体水素とヘリウムが主成分である。)の構造の推定¹⁴等の観点から、 $He-H_2$ 系の相図を得ることを目的に行なわれたものであり、比較的高圧から超高圧の範囲での離散的データになっている。深冷蒸留塔の操作圧はほぼ大気圧であり、常圧付近での詳細なデータが不足している。また、深冷蒸留塔内では、ヘリウムは低沸点成分である H_2 、 HD と共に存在することが考えられるが、他の水素同位体に対する気液平衡に関しては、ほとんど報告例がない。このように深冷蒸留塔の基礎データとして必要なHeの溶解度データが不足していることから、本章では、常圧付近のHe溶解度データを得ることを目的に $He-H_2$ 、 $He-HD$ 、 $He-D_2$ 系で実験を行ない、その測定結果を記述する。さらに、ヘリウムの溶解度推算式を導出して、深冷蒸留塔の分離特性に対するヘリウムの影響を検討する。

*1 燃料ガス精製・循環システムの不純物除去方法として、パラジウム膜拡散器を用いることが研究されており、この場合、ヘリウムも除去されて水素同位体のみが深冷蒸留システムに送られる。パラジウム膜を透過しなかった水素同位体は、水の形に

酸化・回収して再び水素に電気分解する等の処置が必要となるが、電気分解セルのスケールアップに問題を残しており、現在開発が進められている段階にある。

*2 ヘリウムを水素同位体から分離するには、ヘリウム濃度が低い場合パラジウム拡散器が考えられるが、上記の課題を残している。ヘリウム濃度が高い場合、金属ベッドで回分的に水素同位体を吸蔵する方法が考えられるが、流下液膜式ヘリウム分離塔は、連続操作が容易である、複数の塔カスケードで構成される深冷蒸留システムに対し塔を1本追加するかたちでシステムを構成することができる等の長所を持っている。

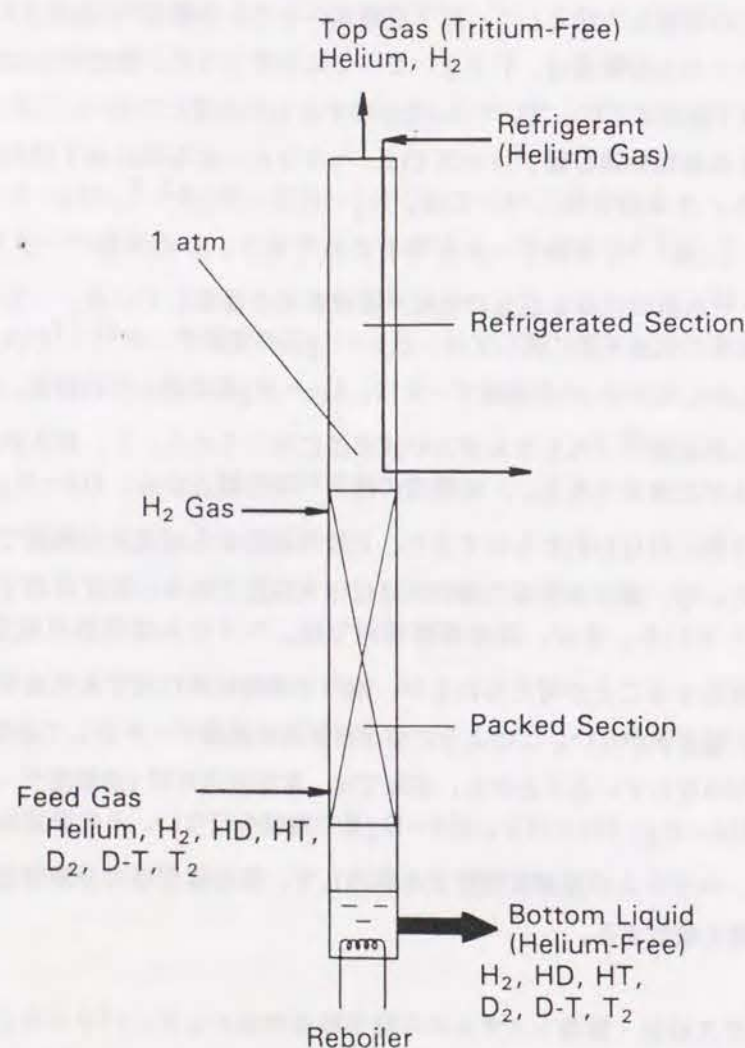


Figure 2-1 Conceptual flow diagram of cryogenic falling liquid film helium separator.

2・2 従来の研究

2・2・1 水素同位体の気液平衡

周知のように、水素分子は核スピンの相互整列の点で相違する2つの変態下で存在する。極低温下では、水素が純粋パラ変態の形で存在し、それよりも高い温度になると、パラ水素が部分的にオルト水素に異性化して平衡状態になる。これらの変態間での組成比は主に温度に依存し、圧力にほとんど左右されない。300 Kでの平衡組成は、 H_2 の場合パラ25%、 D_2 の場合パラ33%、 T_2 の場合パラ25%であり、この組成状態にある水素を標準水素と呼び（通常 nH_2 と記す。）、一方、標準沸点での平衡組成にある水素を平衡水素と呼び（通常 eH_2 と記す。）、 H_2 では、20.4 Kにおいてパラ99.8%、 D_2 では、20 Kにおいてパラ2.1%、 T_2 では、20 Kにおいてパラ70%である（両者の熱力学的物性はほとんど等しくその差はせいぜい数%である。また、異性化の速度は極めて遅いことが知られており、常温で平衡組成にある標準水素を沸点にまで冷却しても、触媒が存在しない限り、その組成はほとんど変化しない）¹⁸。本章においても、上記の表記方法を標準水素及び平衡水素に対して使用する。過去の報告例にはどちらの組成の水素か明記していないものもあるが、物性値の差はわずかであること、触媒を用いない限り常温での平衡組成からほとんど変化しないことから、 n あるいは e の表記がないものは、標準水素とみなすのが妥当であろう。

Table 2-1 Outlines of previously published experimental works on vapor-liquid equilibrium of hydrogen isotope mixture

System (mixture)	Composition	Workers
nH_2 -HD, nH_2 - nD_2	H_2 : 10 ~ 90 %	Newman & Jackson
eH_2 -HT, eD_2 -DT	$HT/H_2 = 10^{-8}$, $DT/D_2 = 10^{-8}$	Bigeleisen & Kerr
eH_2 - eD_2	H_2 : 5 ~ 95 %	Bercznyi et al.
nD_2 -DT- nT_2	$T/D = 0.01 \sim 0.06$	Sherman et al.
nH_2 -HT- nT_2 , nD_2 -DT- nT_2	T : 35 ~ 75 %	Souers et al.

Table 2-1 は水素同位体系の気液平衡に関する実験研究の概要を示したものである。Newmanらは⁵ nH_2 -HD系及び nH_2 - nD_2 系の気液平衡を測定し、ラウール

の法則からの正のずれを報告している。Bigelcisenらは¹⁹、eH₂中に微量に存在するHT及びeD₂中に微量に存在するDTの気液平衡比を測定した。彼らは、HTの気液平衡比が、eH₂中に存在する微量のeD₂の気液平衡比と比べてかなり小さいことを報告している。Bereznyakらは⁶、eH₂-eD₂系の気液平衡を広範囲の条件で測定した。その結果、eH₂-eD₂系の比揮発度は、液相のeH₂のモル分率に対して、単調減少したと報告している。Souersは⁹、NewmanらのデータとBereznyakらのデータを検討した結果、両者にほとんど差は認められず、オルト-パラの組成に伴う有意な効果はないと報告している。Shermanらは⁸、nD₂-DT-nT₂系の気液平衡を測定し、その相対揮発度は5~6%ラウールの法則を仮定した値より低いと報告している。

Souersらは^{9, 10}、上記の実験データを整理し、水素同位体に関する気液平衡推算法を半理論的に導出している。以下にその内容を紹介する。

今、温度T、圧力Pにおいて気相と(′)液相が(″)平衡にあるとき、

$$\gamma''_i x_i f''_i = \gamma'_i y_i f'_i \quad (2.1)$$

上式をフガシチー係数を使って書き直せば、

$$\ln \gamma''_i = \ln \left(\frac{y_i}{x_i} \right) + \ln \left(\frac{\phi'_i}{\phi''_i} \right) + \ln \gamma'_i \quad (2.2)$$

今、純液体iの温度T、圧力 p_i^* におけるフガシチー係数 ϕ_i^* を考えれば、純気体iの温度T、圧力Pにおけるフガシチー係数 ϕ_i^* に対し、

$$\ln \phi_i^* = \ln \phi'_i + \frac{\int_{p_i^*}^P \alpha_i^* dp}{RT} \quad (2.3)$$

また、 $f''_i = p_i^* \phi_i^*$ に対し、 f''_i は、

$$\ln \left(\frac{f''_i}{p_i^*} \right) = \frac{\int_{p_i^*}^P v_i^* dp}{RT} \quad (2.4)$$

の関係があり、

$$\frac{f''_i}{p_i^*} = \left\{ \left(\frac{f''_i}{P} \right) / \left(\frac{f''_i}{p_i^*} \right) \right\} \left(\frac{P}{p_i^*} \right) = \left(\frac{\phi''_i}{\phi_i^*} \right) \left(\frac{P}{p_i^*} \right) \text{ より、}$$

$$\ln \left(\frac{f''_i}{p_i^*} \right) = \ln \left(\frac{\phi''_i}{\phi_i^*} \right) + \ln \left(\frac{P}{p_i^*} \right) \quad (2.5)$$

を得る。

(2.3) ~ (2.5) 式を(2.2)式に代入して整理すれば、

$$\ln \gamma''_i = \ln \left(\frac{y_i P}{x_i p_i^*} \right) - \frac{\int_{p_i^*}^P v_i^* dp}{RT} - \frac{\int_{p_i^*}^P \alpha_i^* dp}{RT} + \ln \gamma'_i \quad (2.6)$$

純気体の状態方程式が第2ビリアル定数によって表現できるならば、

$$PV = RT + B_i^* P \text{ より、 } \alpha_i^* = -B_i^* \text{ となり、}$$

右辺第2項の積分は、 $B_i^* (P - p_i^*) / RT$ となる。以上の関係を用いれば、

$$y_i = \xi_i \left(\frac{p_i^*}{P} \right) x_i \quad (2.7)$$

$$\xi_i = \left(\frac{\gamma''_i}{\gamma'_i} \right) \exp \left\{ \frac{(P - p_i^*) (v_i^* - B_i^*)}{RT} \right\} \quad (2.8)$$

を得る。ただし、 v^* は圧力変化に対し一定とした。常圧付近では、 $\gamma' = 1$ と近似可能である。また、水素同位体系では $|v^*| \ll |B^*|$ であることが示されている^{8, 9}。液相の活量係数は分子配過剰自由エネルギーを用いて、

$$\gamma''_i = \exp \left(\frac{\bar{G}_i^E}{RT} \right) \quad (2.9)$$

従って、(2. 8) 式は、

$$f_i = \exp\left[\frac{\bar{G}_i^E}{RT}\right] \exp\left\{\frac{(P - p_i^*) B_i^*}{RT}\right\} \quad (2. 10)$$

上式において、右辺の初めの指数部は液相の非理想性、第2番目の指数部は蒸気相の非理想性の寄与を表すものと考えられる。

Souersは、分子配過剰自由エネルギーを2成分系混合パラメータを用いて以下の式で近似している。

$$\bar{G}_i^E = \sum_j x_j A_{i,j} - \Delta G, \quad \Delta G = \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_j x_i x_j A_{i,j} \right] \quad (2. 11)$$

($i=j$ のときは、 $A_{i,j} = 0$ である。)

更にSouersは、 H_2-D_2 系を基準として2成分系混合パラメータを求め、以下の値を提案している。

$$A_{i,j} = A_{i,j}^0 T^{-1.33} \quad (2. 12)$$

$$A_{1,2}^0 = 580, A_{1,3}^0 = 1060, A_{1,4}^0 = 1580, A_{1,5}^0 = 2320,$$

$$A_{1,6}^0 = 2900, A_{2,3}^0 = 110, A_{2,4}^0 = 350, A_{2,5}^0 = 750,$$

$$A_{2,6}^0 = 1120, A_{3,4}^0 = 90, A_{3,5}^0 = 350, A_{3,6}^0 = 620,$$

$$A_{4,5}^0 = 120, A_{4,6}^0 = 300, A_{5,6}^0 = 60 \text{ (J/mol)} \quad (2. 13)$$

ここでの添え字1~6は各々、 H_2 、 HD 、 HT 、 D_2 、 DT 、 T_2 を指している。

B_i^* 及び p_i^* については、Souers²⁰及びMisra²¹により、以下の式が与えられている。

$$p_i^* = c_{i1} + c_{i2}T + c_{i3}T^2 + c_{i4}T^3 + c_{i5}T^4, \quad (2. 14)$$

$$B_i^* = B_i^0 T_i^m \quad (2. 15)$$

各成分の B_i^0 、 m 、 $c_{i1} \sim c_{i5}$ の値をTable 2-2及び2-3に示した。

Table 2-2 Second virial coefficients
of the hydrogen from 14 to 30 K.

Isotope	B^0 ($m^3/\text{mol.K}^m$)	m
eH ₂	-0.0112	-1.44
nH ₂	-0.0113	-1.44
HD	-0.0159	-1.52
HT	-0.0196	-1.58
D ₂	-0.0250	-1.64
DT	-0.0310	-1.70
T ₂	-0.0395	-1.77

For HT,DT, and T₂, estimated values are listed.

Table 2-3 Coefficients for vapor pressure (kPa)

	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
H ₂	102.210	-8.0435	-6.1862x10 ⁻²	-7.65257x10 ⁻³	1.46899x10 ⁻³
HD	-446.444	79.6609	-4.99600	0.105456	3.68440x10 ⁻⁴
HT	-111.567	25.6927	-1.67860	1.41095x10 ⁻²	1.21751x10 ⁻³
D ₂	87.3386	-9.45373	0.692576	-5.58357x10 ⁻²	1.88039x10 ⁻³
DT	-294.740	50.2190	-2.68292	2.66987x10 ⁻²	1.07453x10 ⁻³
T ₂	-853.013	137.416	-7.70377	0.154252	-1.98998x10 ⁻⁴

以上(2. 10)~(2. 15)式を用いれば、水素同位体系の気液平衡を推算することができる。Fig. 2-2はラウールの法則からのずれ、すなわち f_i に対する気相及び液相の非理想性の寄与を示したものである。蒸気相の非理想性は温度に対してほぼ一定であり、また、液相の寄与が支配的であることが示されている。(2. 13)式によれば、HT系が最も強い非理想性を持ち、DT-T₂系が最も理想溶液に近

い挙動を示すこととなる。しかし、Shermanらの $D_2-D-T-T_2$ 系のデータは、 H_2-HD-D_2 系と同程度の非理想性を持つことを示している。Souersらは⁷、トリチウム

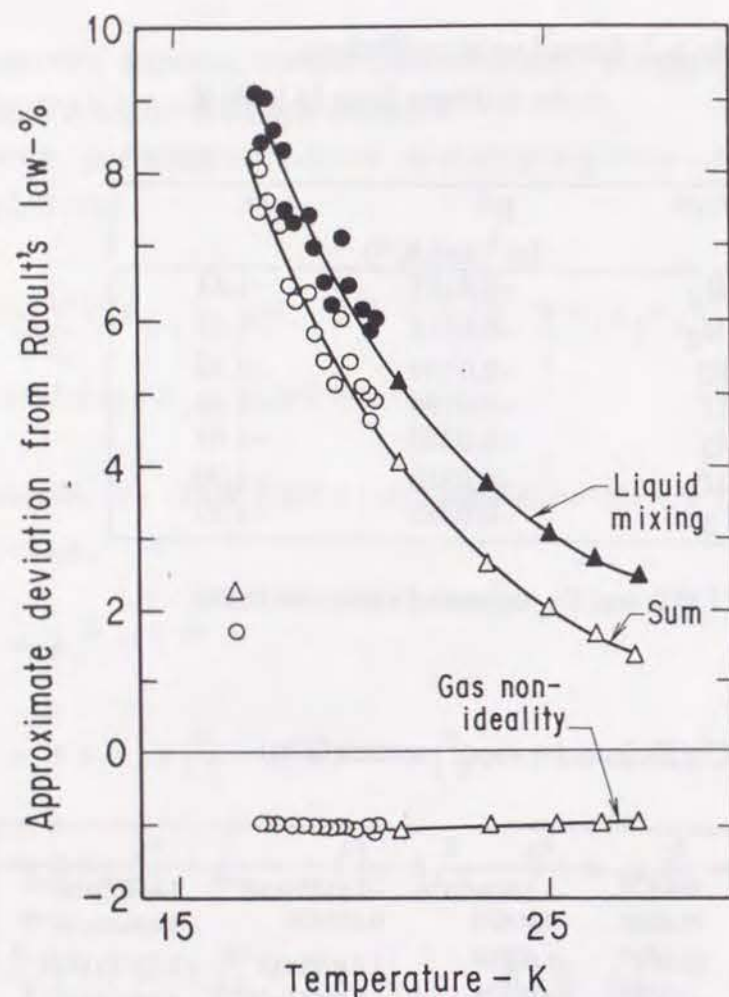


Figure 2-2 Contribution of vapor-phase and liquid-phase nonidealities to the total nonideality for the H_2-D_2 system⁹.

の存在する系で圧力測定に静電容量型圧力計を使用した場合、トリチウム崩壊による β 線の影響で圧力指示値が大きくなり、強い非理想性を示すデータを見掛け上得ることになると報告している。しかしながら、トリチウムの β 線によりイオン(H_{2n+1})、(T_{2n+1})、 $n=1,2,3$ が生成することが知られており²²、このイオンの存在が気液平衡

に影響していることも否定できない。Souersの気液平衡推算法も、トリチウムを含む系については不確定性があり、今後の実験研究の進展が望まれる。

2・2・2 ヘリウムの水素同位体に対する溶解度

Table 2-4は、現在までに報告されているHeの溶解度の実験研究の概要を示したものである。先に記述したように、 $He-H_2$ 系のデータは、常圧付近を除いて

Table 2-4 Outlines of previously published experimental works on vapor-liquid equilibrium of hydrogen isotopes-helium system

System	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Workers
$He-nH_2$	16 ~ 29	0.2 ~ 0.8	Roellig et al.
$He-nH_2$	15 ~ 29	2 ~ 10	Sneed et al.
$He-pH_2$	20 ~ 29	2 ~ 10	
$He-eH_2$	20 ~ 31	0.3 ~ 3.5	Sonntag et al.
$He-nH_2$	15 ~ 100	0.3 ~ 100	Streett et al.
$^3He-nH_2$	17 ~ 24	0.5 ~ 1	Matyash
$^3He-nH_2$	20 ~ 28	0.7 ~ 1.5	Hiza
$He-nH_2$	20 ~ 28	0.7 ~ 2	
$^3He-nD_2$	20 ~ 30	0.4 ~ 1.8	
$He-nD_2$	20 ~ 30	0.7 ~ 2.0	

比較的豊富であり、 $^4He-H_2$ に関しては、0.2~0.8 MPa (Roelligら¹¹)、0.3~100 MPa (Streettら^{12,14})、0.3~3.5 MPa (Sonntagら¹⁶)、2~10 MPa (Sneedら¹³)、0.7~2 MPa (Hiza¹⁵)の圧力範囲で実験データが報告されている。 $^3He-H_2$ 系に関しては、Matyashら¹⁷の0.5~1 MPaでのデータ、Hiza¹⁵の0.4~1.8 MPaでのデータが報告

されている。Fig. 2-3は、得られたデータを基に作成された $^4\text{He}-\text{H}_2$ 系の相図である。

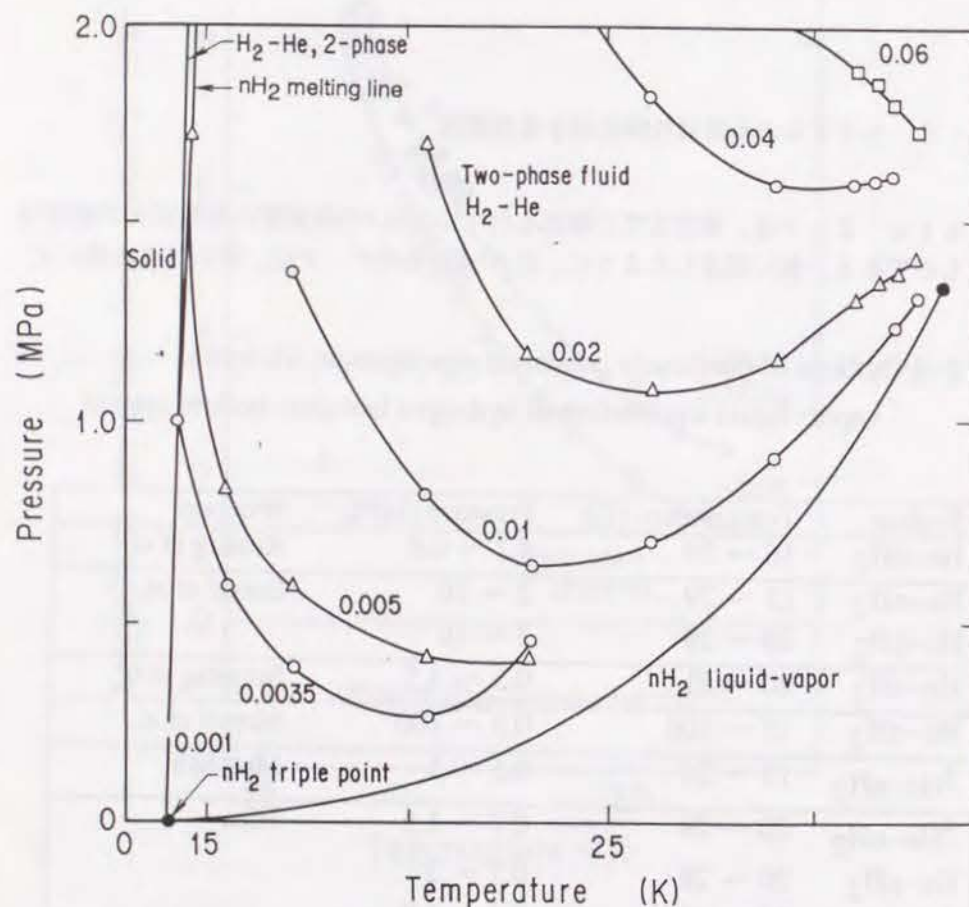


Figure 2-3 Pressure-temperature diagram of nH_2-^4He . The numbers are the mole fraction of ^4He dissolved in liquid nH_2 ²³.

^4He と ^3He の比較では、 ^3He の溶解度が若干小さいことがHizaによって報告されているが、その差はわずかである。 H_2 以外の水素同位体に関しては、Hiza¹⁵の $^3\text{He}-\text{D}_2$ 、 $^4\text{He}-\text{D}_2$ 系 (0.4~2 MPa) のデータのみである。核融合炉燃料サイクルでは、Hは主にHD (H_2) の分子形で存在する。従って、深冷蒸留塔内では、HeはHD (H_2) と

共存することとなる。上記の現在までの実験データを鑑みた場合、He-HD系の溶解度データ及びHe- H_2 系の常圧付近の溶解度データが最も必要とされている。融合炉燃料サイクルにおいて、燃料精製・循環システムでは、トリチウム崩壊の ^3He 及びD-T燃焼による ^4He が、ブランケット・トリチウム回収システムでは、スイープガスである ^4He が主に存在することが考えられる。両者の水素同位体に対する溶解度データにほとんど差がないことから、入手が容易な ^4He による実験データの蓄積から始めるべきであろう。

深冷蒸留塔の分離特性の解析には、実験データを整理し、溶解度を与える実験式を導出しておく必要がある。溶解度を与える実験式として報告されているものは、Hizaのデータを基にSouers²³が提案したものが現在のところ唯一のものである。最後にその実験式をここで記述しておく。

$$K_{\text{He}} (^3\text{He in nH}_2) = 0.314 \exp\left(\frac{995}{RT}\right) \quad (2.16)$$

$$K_{\text{He}} (^4\text{He in nH}_2) = 0.568 \exp\left(\frac{840}{RT}\right) \quad (2.17)$$

$$K_{\text{He}} (^3\text{He in nD}_2) = 0.594 \exp\left(\frac{1120}{RT}\right) \quad (2.18)$$

$$K_{\text{He}} (^4\text{He in nD}_2) = 0.410 \exp\left(\frac{1150}{RT}\right) \quad (2.19)$$

2・3 ヘリウムの水素同位体に対する溶解度の測定

2・3・1 実験手法

(1) 実験装置

実験装置の概要をFig. 2-4に示す。平衡セルが極低温エリア内に設置されており、平衡セルの上部よりガスを抜き出し、そのガスは、熱交換器を通して冷却された後、セルに戻る。ガス循環用ポンプには、メタルベローズポンプを用いている。

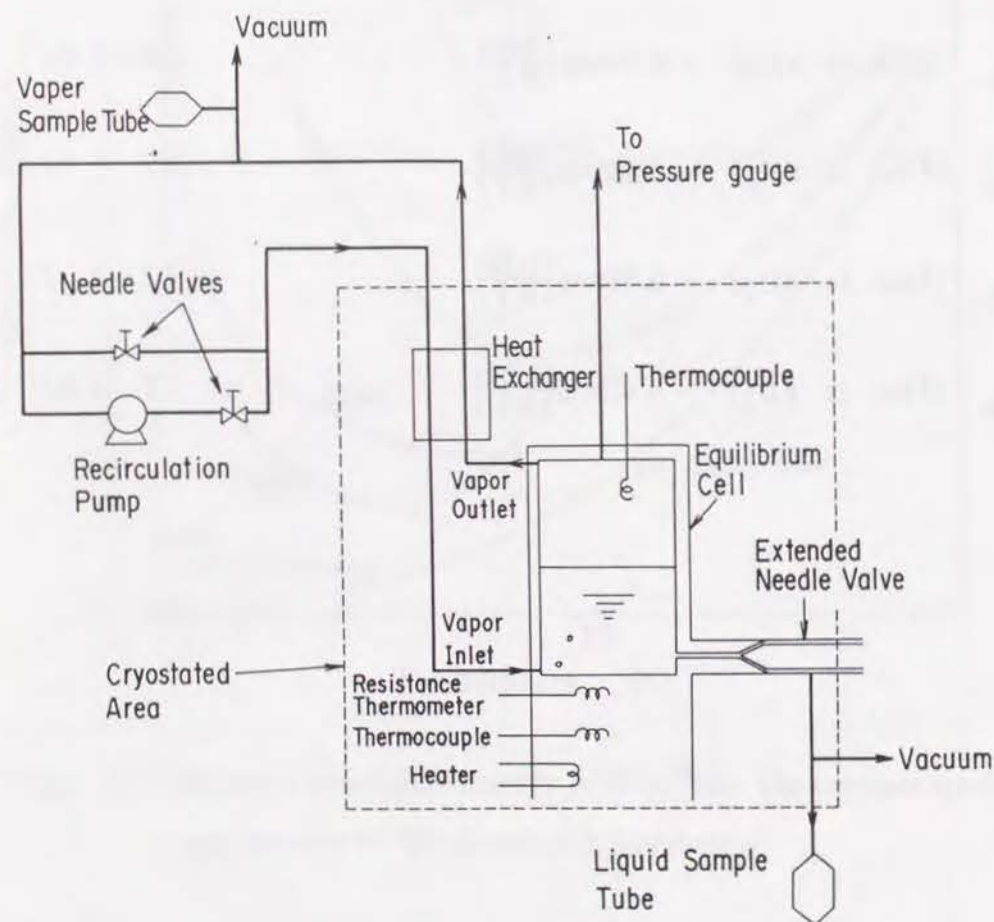


Figure 2-4 Schematic diagram of experimental apparatus.

このガス循環方式により、セル内での平衡到達時間を短縮することが可能である。

平衡セルは内径2 cm、高さ2.5 cmの円筒状であり、銅製の棒の先端をくり抜き、上部の蓋をインジウムでシールするかたちで作られている。この銅棒は小型ヘリウム冷凍機に直結しており、20 K以下に冷却する。平衡セルは、 10^{-3} Pa以下に真空排気されたチャンパー内に設置しており、かつ周囲を約80 Kに冷却した銅製シリンダーで覆うことで、伝熱及び輻射による熱侵入を防いでいる。平衡セルの温度は、白金抵抗体で測定する。温度コントロールは、別に挿入された金・鉄・クロメル熱電対とヒーターによって行ない、15 Kから25 Kの温度範囲で、 ± 0.01 Kに制御することが可能であった。平衡実験に先立って、 H_2 の蒸気圧測定を行なった。 H_2 の蒸気圧は、温度の関数として正確に与えられており²⁴、測定した H_2 の蒸気圧から真の温度を逆算することが可能である。白金抵抗体温度計は、以上の方法で検定した。平衡セルの底部及び頂部に取り付けた熱電対によりセル内の温度差を測定したところ、ガスを循環している状態では、0.1 K以内であった。圧力測定には、静電容量型測定器を用いた。この圧力計の読み取り精度は、フルスケール(665kPa)の $\pm 0.01\%$ である。

平衡セルからの液相のサンプリングは、Fig. 2-4に示すように、キャピラリー型でその先端がセル底部に挿入されているニードルバルブを用いた。バルブを若干開くことによりキャピラリー部分にピンホールが開き、少量の液サンプルを真空排気したパイプ内に導入することができる。この液サンプリングシステムは余分なデッドボリュームがなく、前回のサンプルの残余が残るのを防ぐことができる。1回に採取される液サンプルの量は、平衡セル内の液インベントリが約0.2 molであるのに対し、その約0.03%であった。

実験に用いたガスは、 H_2 (純度99.99999%)、 D_2 (D_2 : 99.7%、 HD : 0.29%)、 He (純度99.9999%)であった。 HD ガスは、MSD ISOTOPES (DIVISION OF MERCK FROSST CANADA INC., Montreal Canada)からガラスフラスコに封入されたものを購入使用した。平均組成をガスクロマトグラフで測定した結果、 H_2 : 0.8%、 HD : 98.9%、 D_2 : 0.3%であった。

液相及び気相のサンプルは、ガスクロマトグラフ(島津GC-9A)で分析した。内径2 mm、長さ2 mのステンレスカラムに、表面を $MnCl_2$ でコーティングしたアルミナを充填し、液体窒素で冷却することで、 He 及び水素同位体の分析を行なった²⁵。キャリアガスにはネオンを用い、流量は50 cm^3/min とした。ガスクロマトグラフのサンプル管容積は約1 cm^3 であり、管に導入したサンプルの圧力は、30~60 kPaであった。ガスクロマトグラフの検定は、以下の手順で行なった。始めに、純ガス(H_2 、 HD 、 D_2)をガスシリンジで容積を変えてガスクロマトグラフに導入し、各成分の感度係数を決定する。次に、2種類の H_2 - He の混合ガスを用意し、ガスクロマトグラフにガスシ

リングで導入する。混合ガスの組成は、先に求めた感度係数で求めておく。この操作により、Heに関しては、ガスクロマトグラムのピーク面積が、サンプル容積に対し、 $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ まで比例関係が成立することが確認された。このことは、サンプル容積が 1 cm^3 場合、He濃度とピーク面積の比例関係が40 ppmまで成立することを意味する。このHeの検出限界付近では、測定誤差は、約± 5%であった。

(2) 実験手順

平衡セルの容積は、セル内に温度勾配ができるのを防ぐために、できるかぎり小さくした。セル以外のガス循環ループの容積も、セル容積とバランスがとれるように、小さくとした。以上の理由により、本実験では、気相のサンプルを採取した際に、かなりの圧力降下が認められた。実験装置内のHeはそのほとんどが気相に存在し、かつ、気相部の容積が小さいことによる。液相のサンプリングとは対照的に、1回のサンプリングで抜き出される気相サンプル中に含まれるHeは、系全体のHeインベントリーの約2~3%に達した。気相のサンプリングには、ガスの循環を行なう必要がある。一方、液相のサンプリングには、サンプル中にバブルが混入することを避けるために、ガス循環を止める必要があった。上記の理由により、本実験では、気相及び液相のサンプリングは同時には行なうことができなかった。実験手順を以下に示す。

平衡セルを20 K以下に冷却した後、He及び水素同位体ガスを系内に導入する。系が平衡に到達後、気相サンプルを取り分析する。気相のサンプリングにより圧力が降下するが、系は、降下した圧力下で再び平衡に達する。ガスの循環を止め、直ちに液相のサンプルを取り、分析する。平衡到達に要した時間は、ガス循環流量が $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ の時、約1時間であった。

2・3・2 測定結果及び考察

He-nH₂、He-HD、He-nD₂系の溶解度データを、Table 2-5~2-7に示した。測定は、実験装置が安定な9~11個の温度条件下で、圧力範囲40~170 kPaで行なった。Table中に示されている温度は、nH₂の蒸気圧測定で補正後の値である。

Table 2-5 Summary of experimental data for He-nH₂

Temperature (K)	Pressure (kPa)	Liquid		Vapor		Enhancement factor of hydrogen	
		Mole % He	Mole % H ₂	Mole % He	Mole % H ₂	Experi- ment	Calcula- tion
15.85	62.9	0.0357	99.9643				
16.85	72.9	0.0606	99.9394	63.4	36.6	1.05	1.04
17.68	67.9	0.0323	99.9677	44.0	56.0	1.04	1.03
17.68	88.3	0.0616	99.9384				
17.92	78.5	0.0554	99.9446	42.1	57.9	1.12	1.04
17.92	85.2	0.0654	99.9346				
17.92	137.5	0.125	99.875				
18.26	73.8	0.0383	99.9617	38.4	61.6	1.11	1.05
18.26	97.3	0.0643	99.9357	46.9	53.1	0.975	1.03
18.26	102.0	0.0626	99.9374				
18.26	109.1	0.0764	99.9236				
18.26	160.0	0.181	99.819				
18.73	95.4	0.0550	99.9450				
18.73	105.3	0.0792	99.9208	47.3	52.7	0.987	1.04
18.73	113.9	0.112	99.888				
18.73	148.7	0.170	99.830				
18.93	94.4	0.0545	99.9455	33.2	66.8	1.03	1.03
18.93	130.2	0.0807	99.9193				
19.11	92.7	0.0422	99.9578	28.0	72.0	1.05	1.03
19.11	111.6	0.0882	99.9118	37.7	62.3	1.07	1.04
19.11	128.3	0.119	99.881	56.4	43.6	1.08	1.07
19.11	161.0	0.157	99.843				
20.09	129.9	0.0870	99.9130				
20.09	147.3	0.104	99.896	33.4	66.6	1.06	1.03

Table 2-6 Summary of experimental data for He-HD

Temperature (K)	Pressure (kPa)	Liquid		Vapor		Enhancement factor of hydrogen	
		Mole % He	Mole % HD	Mole % He	Mole % HD	Experi- ment	Calcula- tion
18.12	53.3			50.1	49.5	1.10	1.03
19.28	50.8	0.0110	98.9890	21.5	78.5	1.02	1.01
19.28	53.3	0.0128	99.9872	30.6	69.4	0.944	1.01
19.28	69.8	0.0247	99.9753	46.7	53.4	0.951	1.03
19.28	89.1	0.0558	99.9442	56.5	43.5	0.990	1.04
19.28	114.8			32.3	67.7	0.957	1.06
19.84	59.1	0.0100	99.9900	23.0	7.0	0.941	1.01
19.84	92.9	0.0360	99.9640				
20.25	89.9	0.0426	99.9574	38.1	61.9	0.996	1.03
20.66	73.1	0.0115	99.9885	14.7	85.3	0.970	1.01
20.66	89.1	0.0255	99.9745	30.4	69.6	0.987	1.02
20.66	116.7	0.0559	99.9441	44.7	55.3	1.01	1.04
20.66	145.9	0.0832	99.9168				
20.80	101.5	0.0396	99.9604				
21.19	85.2	0.0120	99.9800	14.4	85.6	0.956	1.01
21.38	92.9	0.0158	99.9842	15.0	85.0	0.976	1.01
21.38	130.6	0.0688	99.9312				
21.79	99.2	0.0100	99.9900	6.50	93.5	1.01	1.01
22.10	117.2	0.0194	99.9806				
22.10	139.5	0.0623	99.9377	24.3	75.7	1.05	1.03
22.10	170.6	0.153	99.847	42.8	57.2	0.97	1.05
22.57	127.3	0.015	99.985				

Table 2-7 Summary of experimental data for He-nD₂

Temperature (K)	Pressure (kPa)	Liquid		Vapor		Enhancement factor of hydrogen	
		Mole % He	Mole % D ₂	Mole % He	Mole % D ₂	Experi- ment	Calcula- tion
19.28	41.5	0.0100	99.9900	51.5	48.5	1.02	1.02
19.28	85.3	0.034	99.9666				
20.60	59.4	0.0143	99.9857	37.8	62.2	1.06	1.02
21.16	55.0	0.0100	99.9900				
21.16	65.0	0.0134	99.9866				
21.16	71.5	0.0222	99.9778	39.8	60.2	0.985	1.02
21.16	74.9	0.0208	99.9792	39.7	60.3	1.03	1.02
21.16	75.7	0.0248	99.9752				
21.16	95.2	0.0409	99.9591	53.1	46.9	1.02	1.04
21.16	142.9	0.0720	99.9280	67.4	32.6	1.07	1.06
21.46	67.5	0.0100	99.9900				
21.46	81.8	0.0207	99.9793	36.0	64.0	1.07	1.03
21.85	76.3	0.0127	99.9875				
21.85	93.6	0.0234	99.9766				
21.85	94.3	0.0279	99.9721				
22.57	98.6	0.0224	99.9776				
22.57	102.3	0.0280	99.9720				
22.57	105.0	0.0267	99.9733				
22.57	111.0	0.0420	99.9580	30.5	69.5	1.06	1.03
22.57	111.7	0.0326	99.9674	34.6	65.4	1.01	1.03
22.57	122.9	0.0505	99.9495	38.2	61.8	1.05	1.03
22.57	151.9	0.0761	99.9239				
23.01	126.9	0.0371	99.9629	31.6	68.4	1.03	1.03
23.70	146.4	0.0394	99.9606	31.7	68.3	0.96	1.03
23.70	159.3	0.0486	99.9514				
25.15	169.8	0.0113	99.9887	4.70	95.3	1.02	1.01

1. 水素同位体の活量係数

前節で記述したように、He-水素同位体系の溶解度も(2-7)及び(2-8)の式で表現することが可能である。He-水素同位体系の液相は、極性が小さく分子の大きさも似通った溶液であり、正則溶液の近似が可能と予測できる(〜20 K付近でのヘリウム-水素同位体系では、量子効果が気液平衡に影響を与えていることが考えられるが、ここでは、正則溶液の近似を採用する)。正則溶液は、次の条件を満たすものである²⁶。

(1) 無秩序な混合：混合エントロピーが理想的である。

(2) 系のポテンシャルエネルギーは相互の二体ポテンシャルについては加成性が成立し、分子の中心間の距離のみに依存する。

(3) 部分モル容積がモル容積に等しい。

二体相互ポテンシャルの加成性が成り立つ場合、純液体*i*のポテンシャルエネルギーは、液体の*n*モルに対し²⁷、

$$U_i^* = 2\pi n_i N^2 \left[\frac{v_i^*}{v_i} \right]^{-1} \int \varepsilon_{ii}(r) g_{ii}(r) r^2 dr \quad (2.20)$$

で与えられる。今2成分系を考え、成分1の分子から距離*r*のところに成分1の別の分子を見いだす確率を*g*₁₁(*r*)、相互作用エネルギーを*ε*₁₁というように定義していけば、*g*₁₁(*r*)及び*g*₁₂(*r*)の極限值は単に成分1の分子を見いだす確率であり、これは体積分率に等しい。従って、混合の過剰ポテンシャルエネルギーは、

$$U^E = U_m - U_1^* - U_2^* \quad (2.21)$$

$$U^E = 2\pi N^2 \left[n_1 v_1^* + n_2 v_2^* \right] \left\{ \left[\frac{\phi_1}{v_1^*} \right]^2 \int \varepsilon_{11}(r) \left[\frac{g_{11}(r)}{\phi_1} - g_{11}^*(r) \right] r^2 dr \right. \\ \left. + \left[\frac{\phi_2}{v_2^*} \right]^2 \int \varepsilon_{22}(r) \left[\frac{g_{22}(r)}{\phi_2} - g_{22}^*(r) \right] r^2 dr + \left[\frac{\phi_1 \phi_2}{v_1^* v_2^*} \right] \times \right.$$

$$\left. \left[2 \int \varepsilon_{12}(r) \left[\frac{g_{12}(r)}{\phi_2} \right] r^2 dr - \left[\frac{v_2^*}{v_1^*} \right] \int \varepsilon_{11}(r) g_{11}^*(r) r^2 dr - \left[\frac{v_1^*}{v_2^*} \right] \int \varepsilon_{22}(r) g_{22}^*(r) r^2 dr \right] \right\} \quad (2.22)$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1^*}{x_1 v_1^* + x_2 v_2^*}, \quad \phi_2 = \frac{x_2 v_2^*}{x_1 v_1^* + x_2 v_2^*} \quad (2.23)$$

無秩序な混合、すなわち理想的混合を考えると

$$g_{11}(r) = g_{11}^*(r) = g_{22}^*(r) = g_{22}(r) = \frac{g_{12}(r)}{\phi_2} = g(r) \quad (2.24)$$

(2.24)式の関係から、(2.22)式は、次の式に帰着する。

$$U^E = 2\pi N^2 \left[x_1 v_1^* + x_2 v_2^* \right] \phi_1 \phi_2 \left[\left[\frac{2}{v_1^* v_2^*} \right] \int \varepsilon_{12}(r) g(r) r^2 dr \right. \\ \left. - \left[\frac{1}{v_1^*} \right]^2 \int \varepsilon_{11}(r) g(r) r^2 dr - \left[\frac{1}{v_2^*} \right]^2 \int \varepsilon_{22}(r) g(r) r^2 dr \right] \quad (2.25)$$

また、相互作用のエネルギーが距離の関数になることにより、

$$\varepsilon_{ij}(r) = \varepsilon_{ij}^0 \Psi \left[\frac{r}{r_{ij}^0} \right] \quad (2.26)$$

今、相互作用パラメータを次の式で定義すれば、

$$C_{ij} = 2\pi N^2 \Psi^0 \varepsilon_{ij}^0, \quad \Psi^0 = \int \Psi\left(\frac{r}{r^0}\right) g(r) r^2 dr, \quad (2.27)$$

(2.25) 式は、

$$u^E = \left[x_1 v_1^* + x_2 v_2^* \right] \phi_1 \phi_2 \times \left[\left(\frac{2}{v_1^* v_2^*} \right) C_{12} - \left(\frac{1}{v_1^*} \right)^2 C_{11} - \left(\frac{1}{v_2^*} \right)^2 C_{22} \right], \quad (2.28)$$

となる。(2.20) 式と (2.27) 式を比較すれば、 C_{ii} が $u_i^* v_i^*$ に等しいことがわかる。更に、 C_{12} に対し幾何平均を適用する。

$$C_{12} = \sqrt{C_{11} C_{22}} = \sqrt{v_1^* v_2^*} \sqrt{u_1^* u_2^*}. \quad (2.29)$$

液体のポテンシャルエネルギーは蒸発のエネルギーの符号を変えたものに等しい。以上の関係を (2.27) 式に代入すれば、次の簡単な式を得る。

$$u^E = \left[x_1 v_1^* + x_2 v_2^* \right] \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (2.30)$$

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\Lambda_i^*}{v_i^*}}. \quad (2.31)$$

δ は、溶解パラメータという特別な名称でよばれている。(2.30) 式を偏微分することで²⁸⁾、分子配過剰自由エネルギーと活量係数を得る。

$$\bar{G}_1^E = RT \ln \gamma_1'' = v_1^* (1 - \phi_1)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (2.32)$$

$$\bar{G}_2^E = RT \ln \gamma_2'' = v_2^* (1 - \phi_2)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (2.33)$$

前節では $\gamma' = 1$ と近似したが、ここでは、第2ビリアル係数によって混合物の気相の状態方程式が表現できるものとし、気相の活量係数をもとめる。

$$PV = RT + BP, \quad (2.34)$$

$$B = y_1^2 B_1^* + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2^*. \quad (2.35)$$

従って、

$$\ln \gamma'_1 = \frac{P y_2^2 (2 B_{12} - B_1^* - B_2^*)}{RT}, \quad (2.36)$$

$$\ln \gamma'_2 = \frac{P y_1^2 (2 B_{12} - B_1^* - B_2^*)}{RT}. \quad (2.37)$$

常圧付近の水素同位体-Heの2成分系では、液相のHeのモル分率は極めて小さく、 ϕ_H^2 は 1×10^{-6} 以下である。また、 $v_H (\delta_H - \delta_{He})^2 / RT$ は 10^2 のオーダーにある。従って、(2.32) 式により、水素同位体の液相の活量係数 $\gamma''_H = 1$ とすることができる。

(2.8) 式は、

$$\xi_H = \left[\frac{1}{\gamma'_H} \right] \exp \left\{ \frac{(P - p_H^*) (v_H^* - B_H^*)}{RT} \right\}, \quad (2.38)$$

$$\ln \gamma''_H = P y_{He}^2 \left[\frac{2 B_{HHe} - B_H^* - B_{He}^*}{RT} \right]. \quad (2.39)$$

Souers²⁹⁾ は、水素同位体のモル容積を温度の関数として与えている。

$$\frac{1}{v_H} = a_i - b_i T^2 \quad (2.40)$$

Table 2-8に a_i 、 b_i の値を示した。Varecampらは³⁰、温度14~21 Kの範囲におけるHe-H₂、HD、D₂系の第2ビリアル係数の相互作用係数を報告している。著者は、彼らのデータを以下の実験式で相関した。

$$B_{\text{HHe}} = cT^d \quad (2.41)$$

Table 2-8 Coefficients of Eq.(2.40) for liquid hydrogen densities

Isotope	a (mol/m ³)	b (mol/m ³ K ²)	Upper Temperature (K)
eH ₂	40860	14.03	24
nH ₂	41060	14.19	24
HD	44690	13.93	25
HT	46150	13.56	26
D ₂	47780	13.15	28
DT	49480	13.30	28
T ₂	51050	13.45	28

係数 c 、 d の値は、He-H₂系では $c=-0.0161$ $d=-2.29$ 、He-HD系では $c=-0.0107$ $d=-2.12$ 、He-D₂系では $c=-0.0140$ $d=-2.19$ であった。Heの第2ビリアル係数も彼らの論文に報告されており、 $B_{\text{He}} = 1.412 \times 10^{-5} - 3.64914 \times 10^{-4}/T$ である。以上与えた物性値を用いれば、系の温度、圧力、液相中の水素同位体のモル分率が既知であれば、(2.7) (2.38) 及び (2.39) 式から ξ_{H} 及び y_{H} を求めることができる。液相中の水素同位体のモル分率がほとんど1の場合 ($x_{\text{H}} \approx 1$)、温度及び圧力のみが与えられれば良い。

2. ヘリウムの溶解度

Table 2-5~2-7に与えた各々の温度における液相のHeのモル分率は、すべての系について、測定範囲内では気相のHeの分圧に対し直線関係を示した。実験によって気相の組成が測定されていない場合、(2.7) (2.38) 及び (2.39) 式によりHeの分圧を計算した。Fig. 2-5は代表的な温度に対する気相Heの分圧と液相のHeモル分率の関係の一例を示したものである。Heの液相のモル分率は気相での分圧に比例する、すなわちヘンリーの法則に従うことが示されている。また、Fig. 2-5中の直線の傾きがヘンリー定数を与え、その値は温度のみの関数である。Souers³¹は、Streettら^{12, 14}のデータを整理して、15~20 Kの温度範囲でHe-

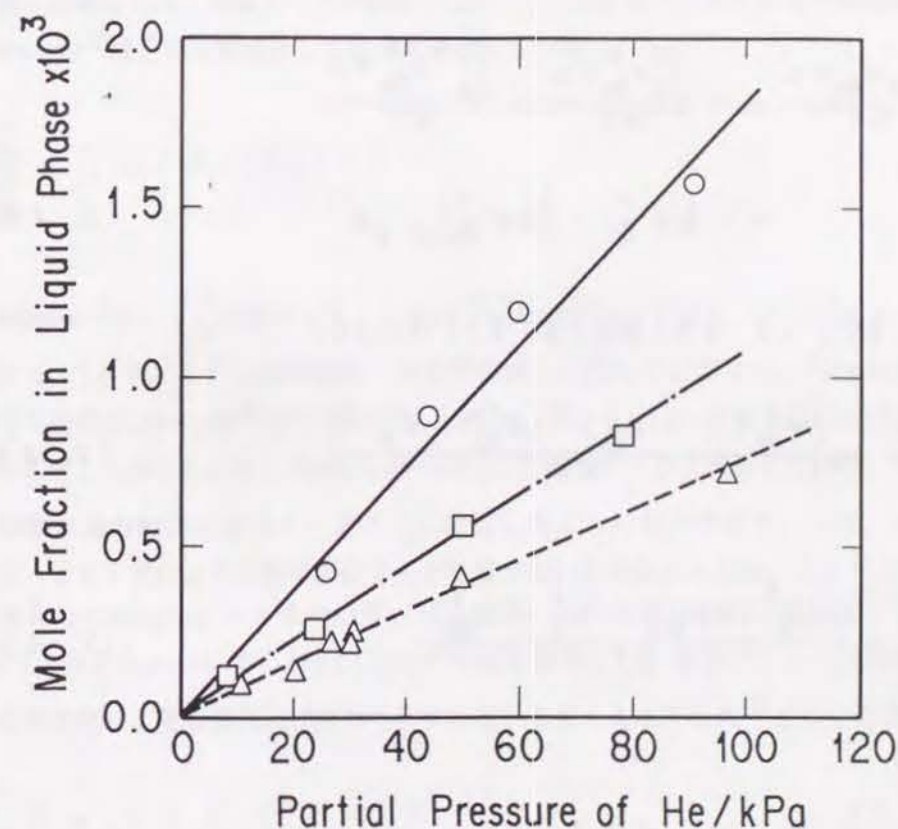


Figure 2-5 Solubility of He in liquid hydrogen isotopes as function of partial pressure : ○, He-nH₂ at 19.11 K ; □, He-HD at 20.66 K ; △, He-nD₂ at 21.16 K.

nH₂系のヘンリー定数が圧力上昇と共に増加することを指摘している。しかしながら圧力が1 MPa以下では、実験データのバラ付きにより、ヘンリー定数の圧力依存性は必ずしも明確ではない。正則溶液論の適用により、Heのヘンリー定数を表す式を、(2. 8)あるいは(2. 38) (2. 39)式の導出と同様にして導くことが可能である。今、純Heに対し、気相と液相との間で等容での混合が可能な仮想的な圧力を考える(純気体のモル容積が液相中のHeのモル容積と等しくなる圧力)³²。この仮想等容混合圧力 π^* を(2. 6)式において p_i^* のかわりに用いれば、

$$\ln \gamma''_{\text{He}} = \ln \left(\frac{y_{\text{He}} P}{x_{\text{He}} \pi^*} \right) - \frac{\int_{\pi^*}^P v_{\text{He}}^* dp}{RT} - \frac{\int_{\pi^*}^P \alpha_{\text{He}}^* dp}{RT} + \ln \gamma'_{\text{He}} \quad (2. 42)$$

$$\begin{aligned} - \frac{\int_{\pi^*}^P \alpha_{\text{He}}^* dp}{RT} &= - \frac{\int_0^P \alpha_{\text{He}}^* dp}{RT} + \frac{\int_0^{\pi^*} \alpha_{\text{He}}^* dp}{RT} \\ &= - \ln \phi_{\text{He}}^* + \left[\ln \phi_{\text{He}}^* \right]_{\text{at } \pi^*} \end{aligned} \quad (2. 43)$$

である。更に、(2. 33)及び(2. 37)式により、

$$\gamma''_{\text{He}} = \exp \left\{ \frac{v_{\text{He}}^* (1 - \phi_{\text{He}})^2 (\delta_{\text{He}} - \delta_{\text{H}})^2}{RT} \right\} \quad (2. 44)$$

$$\ln \gamma'_{\text{He}} = \frac{P y_{\text{H}}^2 (2 B_{\text{HHHe}} - B_{\text{H}}^* - B_{\text{He}}^*)}{RT} \quad (2. 45)$$

従って、

$$K_{\text{HHe}} = \frac{y_{\text{He}} P}{x_{\text{He}}} = F_1 \exp \left(\frac{F_2}{RT} \right) \quad (2. 46)$$

$$F_1 = \frac{\pi^* \left(\phi_{\text{He}}^* \right)_{\text{at } \pi^*}}{\phi_{\text{He}}^* \gamma'_{\text{He}}} \quad (2. 47)$$

$$F_2 = v_{\text{He}} \phi_{\text{H}}^2 (\delta_{\text{He}} - \delta_{\text{H}})^2 - \frac{\int_{\pi^*}^P v_{\text{He}}^* dp}{RT} \quad (2. 48)$$

本実験では、測定圧力範囲は比較的狭く、かつ(2. 47)及び(2. 48)式に示される F_1 、 F_2 の圧力依存性は小さい。結果として、系はヘンリーの法則に従い、ヘンリー定数は温度のみの関数となったのであろう。

すでに報告されているHe及び水素同位体の熱力学物性は限りがあるものの、(2. 46)～(2. 48)式を用いてヘンリー定数を概算することは可能である。その場合最も困難なのは、実験データが存在しない、Heの液相でのモル容積の推算法である。Corruccini³³はその推算法として次の式を与えている。

$$\frac{v_{\text{He}}^*}{v_{\text{He}}^0} = \left\{ 1 - \left[\frac{R}{v_{\text{He}}^*} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \right\}^{-3} \quad (2. 49)$$

Corruccini³³は、 v_{He}^0 の値として、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ を与えており、ここでもその値を採用する。 $(\partial T / \partial P)_v$ は純溶媒(水素同位体)に対して計算する。⁴He及びnD₂の熱力学物性は、McCarty³⁴及びPrydz³⁵らが報告している。nH₂の極低温における物性はかならずしも多くないが、Roderらが³⁶pH₂の詳細なデータを報告している。パラ水素と標準水素の物性の差は2・2・1に記述したように僅かであり、(2. 46)～(2. 48)式による計算にはほとんど影響がないと思われるため、ここではRoderらの報告したpH₂のデータを用いる。HDに関しては詳細な物性の報告値がないため、 $(\partial T / \partial P)_v$ について、H₂とD₂の平均値を使用した。溶解パラメータ算出に必要な蒸発潜熱は、飽和蒸気及び液のエンタルピーを与える木下の式³⁷を用いて算出した。

$$H_i^* = u_i' T + v_i' T^2 + w_i' T^3 \quad (2. 50)$$

$$h_i^* = u_i'' T + v_i'' T^2 + w_i'' T^3 \quad (2. 51)$$

各係数の値は、Table 2-9及び2-10に示している。以上の物性値を用いて得たヘンリー定数の推算結果の代表値をTable 2-11に挙げている。(2. 4

9) 式から求められる仮想等容混合圧力は、H₂の場合約4~6 MPa、HDでは6~7 MPa、D₂では7~9 MPaの範囲にあった。先に議論したように、関数F₁、F₂の圧力依存性は無視できる程度である。関数F₁の値は温度上昇と共に増加し、一方F₂に関しては、逆に温度上昇に伴って減少する。

Table 2-9 Fitting coefficients for liquid enthalpy

Isotope	u'' (J/mol K)	v'' (J/mol K ²)	w'' (J/mol K ³)
H ₂	24.8541	-5.99924	0.166775
HD	30.2796	-7.19218	0.191934
HT	-140.901	6.09091	-0.0628662
D ₂	-164.891	7.28923	-0.0842047
DT	-188.582	8.76987	-0.106162
T ₂	-198.758	9.03387	-0.111905

Table 2-10 Fitting coefficients for vapor enthalpy

Isotope	u' (J/mol K)	v' (J/mol K ²)	w' (J/mol K ³)
H ₂	-4.99084	1.05635	-0.0142877
HD	-4.86434	0.987180	-0.0105271
HT	-6.02617	1.07677	-0.0115932
D ₂	-4.58840	1.02080	-0.0135024
DT	-11.3101	1.62254	-0.0212482
T ₂	-4.33305	0.991375	-0.0126421

(2. 46) ~ (2. 48) 式に従ってヘンリー定数を推算する場合、Heのモル容積に対して極めて敏感であるため、推算値は不確定性を持つことになる。また、(2. 46) ~ (2. 48) 式に含まれるフガシチー係数及び仮想等容混合圧力を求めるにあたって、表の形で与えられている各物性値を図示し読み取る方法を採用したが、深冷蒸留塔のシミュレーションに使用するには、温度の関数形として与えておく必要がある。特にHDにおいては、その要求を満たすことが困難である。以上の理由により、ヘンリー定数を与える実験式を、実測値から導出することを試みよう。深冷蒸留塔の操作温度範囲は18~22 Kであり、幅広い温度条件下でのヘンリー定数を与える実験式

を導出することは必ずしも必要ではない。Table 2-11に示された(2. 46) ~ (2. 48) 式による推算値を検討すれば、F₁及びF₂を温度の1次関数として近似しても狭い温度範囲内では妥当のようである。そこで、

Table 2-11 Comparison between Henry's law constants and the values of functions in Eqs. (2-46) ~ (2-48) calculated by regular solution theory and those determined by experiments

System	Temperature (K)	Pressure (kPa)	F ₁ (MPa)	F ₂ (J/mol)	K (MPa)
He-nH ₂	16.0	152.0	3.13	439	84.9
	17.0	101.3	3.46	418	61.3
	17.0	152.0	3.47	419	62.1
	18.0	152.0	3.76	399	54.1
	19.0	152.0	4.11	370	42.9
	20.0	101.3	4.67	345	36.7
	20.0	152.0	4.45	345	35.4
	17.0		2.90*	476*	84.1*
	20.0		3.42*	448*	50.6*
He-HD	20.0	101.3	5.34	473	90.8
	20.0	152.0	5.33	474	91.1
	20.0		11.4*	344*	90.2*
He-nD ₂	19.0	152.0	5.85	531	169
	20.0	101.3	6.27	511	135
	20.0	152.0	6.28	512	137
	21.0	152.0	6.71	490	111
	22.0	152.0	7.27	452	86.1
	23.0	101.3	8.07	418	71.8
	23.0	152.0	7.80	418	69.6
	20.0		9.99*	480*	179*
	23.0		11.5*	433*	111*

* The experimentally determined values by the present study.

$$K_{\text{He}} = F_1 \exp \left[\frac{F_2}{RT} \right], \quad F_1 = f_1 + f_2 T, \quad F_2 = f_3 + f_4 T \quad (2. 52)$$

なる実験式でヘンリー定数を与えることとし、測定データから Simplex法で4つの係数を決定した。Table 2-12にその結果を示す。Table 2-11には、

Table 2-12 Experimentally determined parameters of first order functions for F_1 and F_2 in Eq. (2-52)

System	f_1 (MPa)	f_2 (MPa/K)	f_3 (J/mol)	f_4 (J/mol K)
He-nH ₂	1.0×10^{-7}	0.17	630	-9.2
He-HD	1.9×10^{-6}	0.57	620	-14
He-nD ₂	1.1×10^{-6}	0.50	790	-16

Table 2-12の各係数を用いて(2.52)式により求めたヘンリー定数の値も比較のために示してある。(2.46)～(2.48)式から直接計算した値と比較して、ヘンリー定数そのものの値はほぼ一致し、また温度に対する定性的依存性も一致する。He-水素同位体系の溶解度を厳密に議論するには量子力学的効果も考慮したモデルも必要であり³⁸、正則溶液論は近似モデルである。しかしながら、精度の高いHe溶解度データを得ることが困難であることを鑑みた場合、正則溶液論を実験式の導出にあたって適用することは充分妥当であるといえよう。

Fig. 2-6は、得られた実験式によるヘンリー定数の値と、各実験値から直接(2.46)式の前半部分より求められる値を $1/T$ に対してプロットしたものである。Table 2-5～2-7に示されているように液相のHe濃度が極めて低いため、実験値はかなりのバラつきを示しているが、実験式による推算値はほぼ妥当な値を与えている。(2.52)式において、Table 2-11に示すように、係数 F_1 及び F_2 は温度の関数であり、本論文では、1次関数の形で実験データからパラメータを決定した。しかしながら、実験データのバラつきが大きいことから、ヘンリー定数が $1/T$ に対してほぼ直線となるようなパラメータの値となった。係数 F_1 及び F_2 の温度依存性を考慮した効果を明確するには、より幅広い温度条件で更に実験データを積み重ねる必要がある。従来のHe-水素同位体系の溶解度に関する実験データは比較的高圧下で行なわれたものがほとんどであるが、Streettら¹²の報告値のなかには、数気圧(0.2～1MPa)程度の実験データが、各温度での測定データのなかに含まれている。著者は、その各々のデータについてヘンリー定数を求めた。Hiza¹⁵もまた、nH₂-He、nD₂-Heの1MPa以下でのヘンリー定数の値を報告している。Fig. 2-7に

(2-52)式で推算できるヘンリー定数の値と、Streettら及びHizaらの報告値を比較してある。

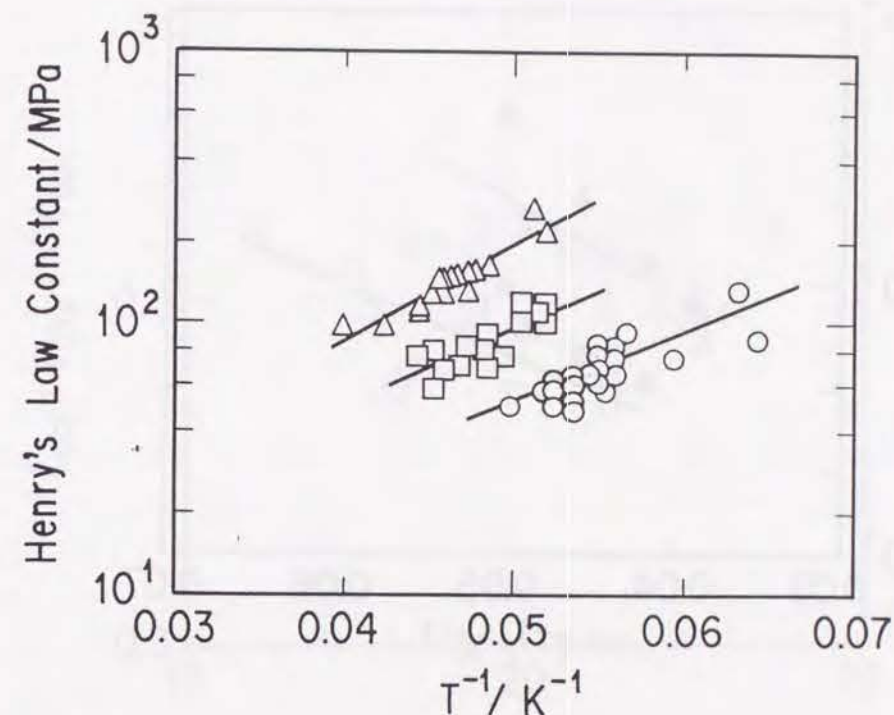


Figure 2-6 Henry's law constants of He in liquid hydrogen isotopes ; ○, He-nH₂; □, He-HD; △, He-nD₂.

Streettらのデータに関しては、Heの液相のモル分率を気相の分圧に対しプロットした場合、若干の正のずれが認められることをHiza¹⁵が報告している。またHizaは、Streettらのより高圧でのデータ¹⁴にはそのようなずれは認められないと報告している。従って、ここで用いているStreettらの¹²データにはある程度の誤差がありうることに注意されたい。ある程度の誤差があったとしても、StreettらのnH₂のデータから求めたヘンリー定数の値は、本研究で得られた実験式による値と良く一致する。HizaによるnH₂及びnD₂に関するデータも、20～22 Kの温度範囲でヘンリー定数が大きくなっているものの、ほぼ一致している。本研究による実験式は、1 MPa以下の圧力範囲では、ヘンリー定数の推算に適用可能であると結論できる。

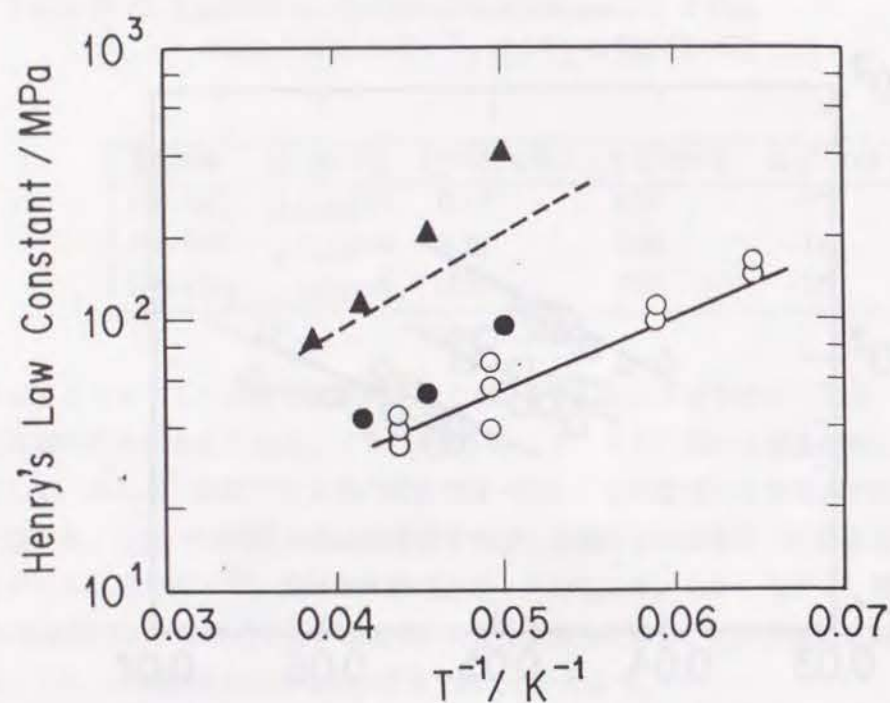


Figure 2-7 Comparison of Henry's law constant of He with data of Streett et al. for He-nH₂ and Hiza for He-nH₂ and He-nD₂: — calculated line of the present study for nH₂; -- calculated line of the present study for nD₂; ○, He-nH₂ by Streett et al.¹²; ●, He-nH₂ by Hiza¹⁵; ▲, He-nD₂ by Hiza¹⁵.

Table 2-5~2-7には、(2.38)及び(2.39)式で計算できる ξ_H の値と各測定データから直接(2-7)式により求められる値を示している。Fig. 2-8は ξ_H の計算値と実験によって決定された値の偏差を図示したものである。最大の偏差は8%に達しているものの、実験値との傾向的な差は認められず妥当な値を与えている。 ξ_H の計算値は、Tableにあるように1.01~1.07であるから、水素同位体に関してはラウールの法則を適用しても大きな誤差が生じることはない。しかし、(2.38)及び(2.39)式を適用した法がより厳密な値を与えるであろう。

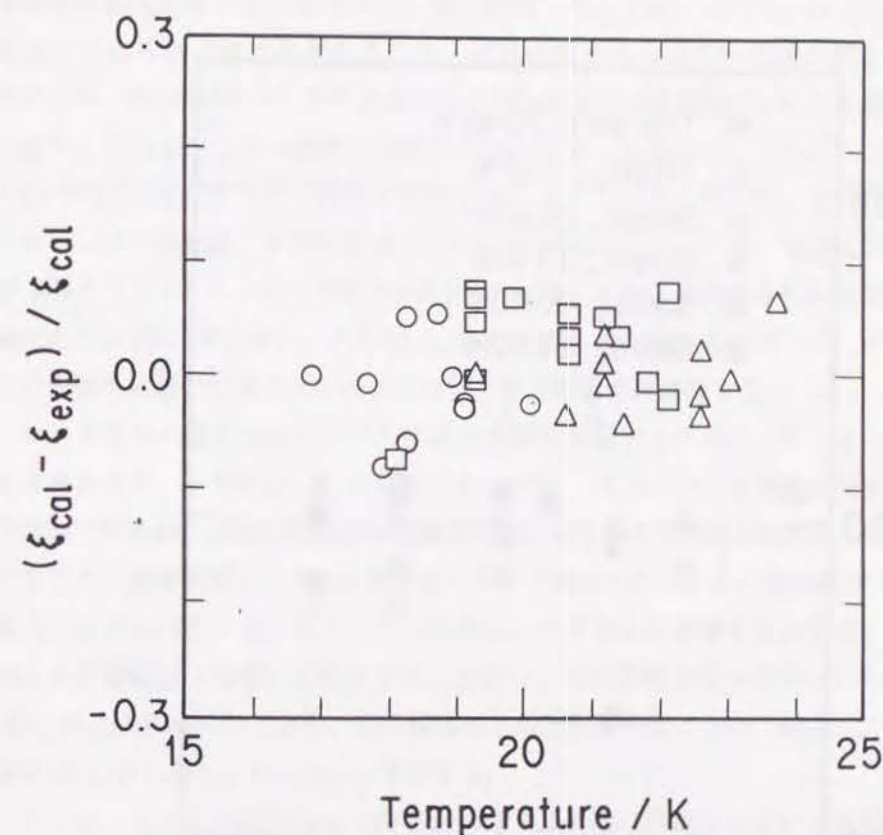


Figure 2-8 Deviations of enhancement factors for hydrogen isotopes: ○, He-nH₂; □, He-HD; △, He-nD₂.

Fig. 2-9は、Streettら¹²及びSontagら¹⁶の実験値から求められる ξ_H の値を、(2.38)及び(2.39)式による計算値と比較したものである。1 MPaまでの圧力範囲で、計算値はおおよそ良い一致を示しているが、低い温度(17.07 K)での実験値に対しては差が大きいようである。(2.38)及び(2.39)式導出の際に用いた近似(第2ビリアル系数までを用いたビリアル式で気相の状態方程式が表現できる。)が1 MPaに近い圧力下の低い温度での実験データに対し、比較的大きな差を生じた可能性があるものと思われる。あるいは、もう一つの近似(液相での水素同位体の

モル容積が圧力に対して一定である。)がその原因となっている可能性もあると思われる。

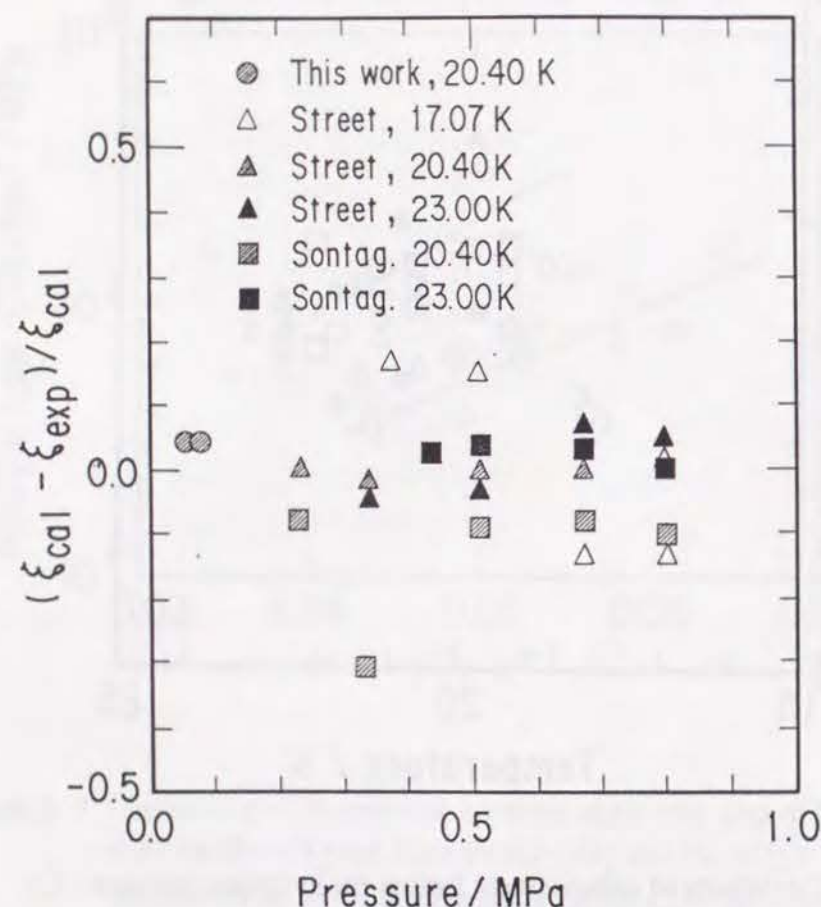


Figure 2-9 Comparison of enhancement factors of hydrogen isotopes with data of Streett et al.¹² and Sonntag et al.¹⁶.

2・4 深冷蒸留塔の分離特性に対するヘリウムの影響

先の2・3節において、HeのH₂、HD、D₂に対する溶解度データ及び溶解度を推算する実験式を得ることができた。先に記述したように、ヘリウムは深冷蒸留塔内の塔頂付近にHDと共に存在するため、HDに対するヘンリー定数が最も重要である。木下は³⁹、Shermanのデータ⁴⁰を基にヘリウムが塔の分離特性に与える影響を検討しているが、HDのヘンリー定数が実測されていなかったために、HDのヘンリー定数を、H₂とD₂のヘンリー定数の幾何平均によって求めている。例えば、20 KにおけるHDのヘンリー定数は、木下の方法によれば100 MPaであり、一方、本論文のデータでは90 MPaとなって、ヘンリー定数が10%小さくなる。また、温度依存性も本論文による実験式の方が10%程度小さい。ここでは、新しく得られた実験式を用いて、木下がヘリウムの影響を検討した塔カスケードに対し、その影響を再評価する。

ロスアラモス研究所のTSTAにおける深冷蒸留システムは、Fig. 1-4に示す4塔カスケードである。この塔カスケードは、15 mol/hの流量を処理するように設計されているが、実際の核融合炉実験炉では～100 mol/h程度の処理量となる。そこで、TSTAの深冷蒸留システムと同じカスケード構成を持ち、かつ処理量が100 mol/hであるシステム(Fig. 2-10)に対し、ヘリウムの影響を検討する。ヘリウムはほとんど凝縮器(塔頂)に存在することから、その影響を受けるのはColumn (1)及び(2)、特にColumn (2)であり、他の塔はほとんど影響を受けない。従って、Column (1)及び(2)に対しシミュレーションを行なう。

Fig. 2-10のColumn (1)とColumn (2)の間に設置されている同位体平衡器は、 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 、 $H_2 + T_2 \rightleftharpoons 2HT$ 、 $D_2 + T_2 \rightleftharpoons 2DT$ で表される同位体平衡反応を促進するための触媒が充填されている。この同位体平衡器は常温で運転するが、常温(300 K)における各反応の平衡定数は、 $K_{HD} = 3.26$ 、 $K_{HT} = 2.58$ 、 $K_{DT} = 3.82$ である⁴⁰。この同位体平衡反応は、触媒が存在しない条件では極めて遅いことが知られており、常温で平衡組成にある水素同位体ガスを20 Kまで冷却しても、その組成は数時間の範囲ではほとんど変化しない⁴¹。ただしトリチウムが存在する系では、トリチウムの出すβ線の影響により、触媒が存在しなくても反応が進行することも指摘されている⁴²。

(1) シミュレーション手法

Fig. 1-5に示すモデルカラムを考える。厳密には、水素同位体の非理想性及び熱収支を考慮すべきであるが、分離特性に対する基本的なヘリウムの影響を検討することを本節の目的とし、上記ファクターを除いた簡略モデルを用いることとする。

定常状態における物質収支を取れば、(1. 1) ~ (1. 3) 式を得る。ただしここでは、基礎式はHe-水素同位体7成分に対して導かれることとなる。Heの気液平衡比は次の式で表現できる。Heは以下の式において第7成分とする。

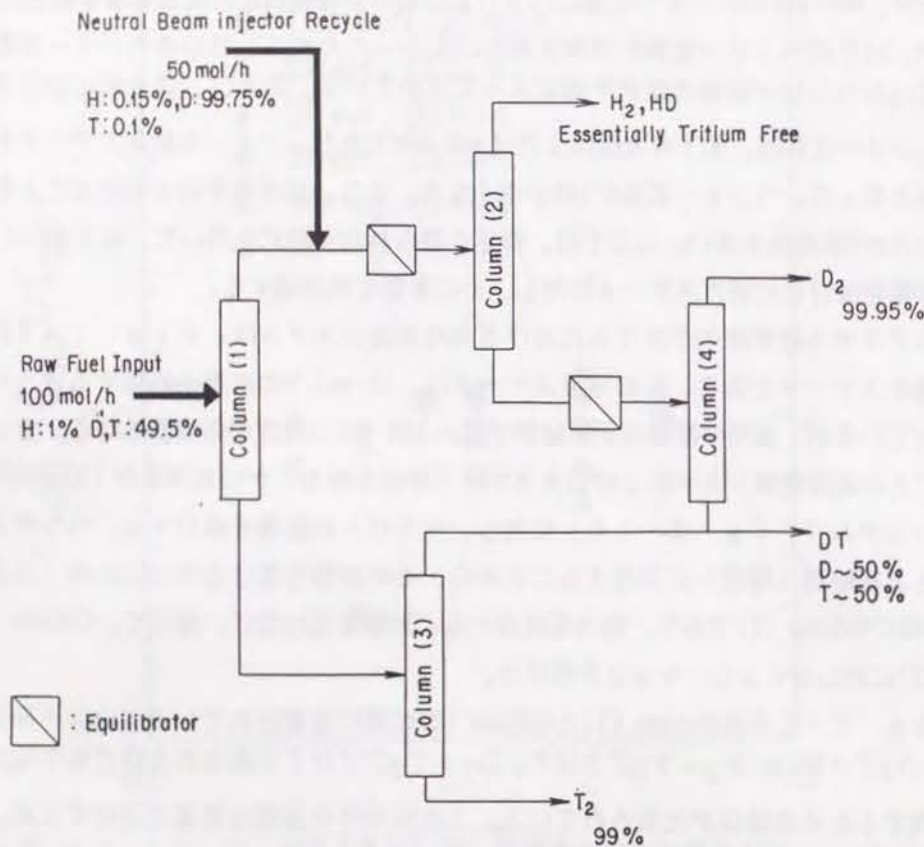


Figure 2-10 Cryogenic distillation column cascade chosen for the present study. The input specifications assumed are not exactly equal to those in the design at LANL, but the qualitative aspects are essentially the same.

$$K_{He,j} = \frac{K_{He,j}^{II}}{P_j} \quad (2. 53)$$

$$K_{He,j}^{II} = \sum_{k=1}^6 K_{He-k,j}^{II} x'_{k,j} \quad (2. 54)$$

$$x'_{k,j} = \frac{x_{k,j}}{\sum_{i=1}^6 x_{i,j}} \quad (2. 55)$$

$K_{He-H_2}^{II}$, K_{He-HD}^{II} , $K_{He-D_2}^{II}$ については、(2. 52) 式によってj段目の温度に対し求める。Heが存在する塔頂付近では、他の水素同位体分子種は微量成分であり(2. 52) 式に対する寄与は小さいものと考えられる。そこで、木下がShermanのデータを整理して得た実験式を用いる³⁹。

$$K_{He-k}^{II} = a_k \exp\left(\frac{b_k}{T}\right) \quad (2. 56)$$

$$K_{He-HT,j}^{II} = \sqrt{K_{He-H_2,j}^{II} K_{He-T_2,j}^{II}} \quad (2. 57)$$

$$K_{He-DT,j}^{II} = \sqrt{K_{He-D_2,j}^{II} K_{He-T_2,j}^{II}} \quad (2. 58)$$

係数 a_k (MPa) 及び b_k (K) の値は、 H_2 の場合 $a_k=0.445$ 、 $b_k=94.6$ 、 D_2 の場合 $a_k=0.928$ 、 $b_k=108.6$ 、 T_2 の場合 $a_k=1.82$ 、 $b_k=114.3$ である。このようにして得られたHeのヘンリー定数を用いて、(1. 1) ~ (1. 3) 式をトリダイアゴナル法⁴³で解くことにより、塔内組成分布を求めることができる。

(2) シミュレーション結果

初めにHeが存在しない場合についてシミュレーションを行ない、Column(1)及び(2)の適切な設計パラメータ(理論段数、還流比)を決定した。Table 2-13にその結果及び塔頂流の組成を示してある。次に、フィード中に含まれるHe濃度が1%及び5%の場合についてシミュレーションをおこなった。Table 2-14及び2-15がその結果を示したものである。

He濃度が1%の場合、Column(1)の分離特性に関してはほとんど影響が認められない。Column(2)に対しては、凝縮器温度がかなり低下することから、凝縮器に対する負荷が増大することが認められる。Column(2)の最も重要な役割りは、不純物としてのHを、含まれるトリチウムを環境放出レベル以下に抑えて除去することにある。Heの濃度が

Table 2-13 Input and output specifications of Columns (1) and (2)
in cases of no helium in fuel input

	Column (1)	Column (2)
F (mol/h)	100	75
D (mol/h)	25	2.08
Reflux ratio	25	130
L _c (mol/h)	625	270.4
N	80	80
N _F	50	55
Pressure (kPa)	101.3	101.3
T _c (K)	23.59	22.13
Feed composition		
H ₂	1.368x10 ⁻⁴	2.527x10 ⁻⁴
HD	1.048x10 ⁻²	2.798x10 ⁻²
HT	9.248x10 ⁻³	1.775x10 ⁻⁴
D ₂	0.2481	0.9581
DT	0.4832x10 ⁻²	1.348x10 ⁻²
T ₂	0.2488	5.010x10 ⁻⁵
Top composition		
H ₂	5.472x10 ⁻⁴	9.111x10 ⁻³
HD	4.192x10 ⁻²	0.9909
HT	3.699x10 ⁻²	2.947x10 ⁻⁷
D ₂	0.9203	2.048x10 ⁻⁹
DT	2.655x10 ⁻⁴	0.0
T ₂	2.244x10 ⁻⁹	0.0

1%の場合は、凝縮器の負荷を大きくすることで、Column(2)の分離性能を維持することが可能である。

He濃度が5%の場合、Column(1)に対しては、やはり大きな影響は認められなかった。一方、Column(2)に対しては、塔頂流中のHT濃度がかなり高くなった。この問題を解決するには、塔頂の流量を減少させる、あるいは還流比を増加させることが必要である。塔頂流量を減少させることは、塔底流中に含まれるHの濃度を増大させる結果を招き、次のColumn(4)で高純度D₂を得ることに支障を与える。還流比を39.0にまで増加させてシミュレーションを行なったが、塔頂流中のHT濃度はほとんど変化しなかった。更に還流比を増加させたところ、収束解が得られなかった。この結果により、還流比の増加によって圧力上昇を招くことが予想できる。実際、塔圧力を2倍にし、還流する液流量を2倍にしてシミュレーションを行なうと収束解を得ることができた。

Table 2-14 Input and output specifications of Columns (1)
and (2) in cases of 1% helium in fuel input

	Column (1)*	Column (2)*
F (mol/h)	101.0101	76.0101
D (mol/h)	26.0101	3.08
Reflux ratio	24.03	87.99
L _c (mol/h)	625	270.8
N	80	80
N _F	50	55
Pressure (kPa)	101.3	101.3
T _c (K)	23.46	20.84
Feed composition		
He	1.000x10 ⁻²	1.329x10 ⁻²
H ₂	1.354x10 ⁻⁴	2.494x10 ⁻⁴
HD	1.038x10 ⁻²	2.761x10 ⁻²
HT	9.156x10 ⁻³	1.742x10 ⁻⁴
D ₂	0.2456	0.9453
DT	0.4784	1.330x10 ⁻²
T ₂	0.2463	4.944x10 ⁻⁵
Top composition		
He	3.884x10 ⁻²	0.3274
H ₂	5.260x10 ⁻⁴	6.144x10 ⁻³
HD	4.030x10 ⁻²	0.6664
HT	3.555x10 ⁻²	1.287x10 ⁻⁷
D ₂	0.8845	0.0
DT	2.534x10 ⁻⁴	0.0
T ₂	2.127x10 ⁻⁹	0.0

* The reflux ratio is established so that the liquid flow from the condenser (or, equivalently, the condenser load) is equal to that in cases of no helium.

Table 2-14にはその結果も示してある。凝縮器の負荷は大きく増大するものの、塔の性能を維持することは可能である。

Table 2-15 Input and output specifications of Columns (1) and (2) in cases of 5% helium in fuel input

	Column (1)*1	Column (2)*1	Column (2)*2
F (mol/h)	105.263	80.2631	
D (mol/h)	30.2631	7.33	
Reflux ratio	20.65	37.00	73.89
L_c (mol)	625	271.2	541.6
N	80	80	
N_F	50	55	
Pressure (kPa)	101.3	101.3	202.6
T_c (K)	22.95	18.54	20.32
Feed composition			
He	5.000×10^{-2}	6.557×10^{-2}	
H_2	1.230×10^{-4}	2.362×10^{-4}	
HD	9.955×10^{-3}	2.615×10^{-2}	
HT	8.786×10^{-3}	1.650×10^{-4}	
D_2	0.2357	0.8952	
DT	0.4591	1.259×10^{-2}	
T_2	0.2363	4.678×10^{-5}	
Top composition			
He	0.1739	0.7154	0.7180
H_2	4.278×10^{-4}	2.577×10^{-3}	2.586×10^{-3}
HD	3.463×10^{-2}	0.2820	0.2794
HT	3.056×10^{-2}	1.484×10^{-6}	7.049×10^{-8}
D_2	7.603×10^{-4}	1.085×10^{-8}	0.0
DT	2.122×10^{-4}	0.0	0.0
T_2	1.733×10^{-9}	0.0	0.0

*1 The reflux ratio is established so that the liquid flow from the condenser (or, equivalently, the condenser load) is equal to that in cases of no helium.

*2 Both the column pressure and condenser load are doubled.

以上得られた結果を要約すれば、フィード中のHe濃度が1%程度であれば、凝縮器の負荷を30%程度増大させることで塔の分離性能を維持することが可能である。一方、He濃度が5%程度にまで増加した場合、塔圧力、凝縮器の負荷を2倍にまで引きあげる

ことで分離性能の維持は計算上可能である。しかしながら実際のシステムの操作を考えた場合、4塔カスケードの内1塔のみの圧力が2倍にまで増加することは、塔間での逆流等カスケードの操作を極めて困難にすることが予想される。凝縮器の負荷を2倍にまで増加させるには、冷媒としてのHeガス温度を下げ、かつ流量を増大させることが要求される。この要求を満たすには、Column(2)に対して、単独に冷媒ガスを供給するヘリウム冷凍機を備えることが必要となるであろう。フィード中のHe濃度が1%以上になることが予想される場合は、Fig. 2-1に示したような流下液膜式ヘリウム分離塔を別途設けることが必要となるであろう。

TSTA 4塔カスケードにおけるColumn(2)では、塔頂流中のトリチウム濃度が上昇した場合、塔頂流量を減少させるあるいは止める制御が必要である。木下は³⁹、上記状況においてフィード中にヘリウムが存在する場合の塔の動特性を解析し、ヘリウム濃度が1%以上の場合、凝縮器温度の急激な降下あるいは塔圧力の急激な上昇を招くことを指摘している。定常解析によるヘリウムの影響の評価では、本論文による実験式を用いた計算結果をShermanのデータを用いた木下の計算結果と比較した場合、Column(2)塔頂流を2%程度小さく、還流比で30%程度大きくとる必要があったが、許されるフィード中のヘリウム濃度に関しては、約5%であるという同じ結論を得ている³⁹。従って、動特性解析によるヘリウムの許容濃度に関する結論も適用可能であろう。Column(2)の制御方法を考慮した場合、フィード中に含まれるヘリウムの影響はより深刻となり、1%以下程度の濃度しか許容されないであろう。

本章は、深冷蒸留塔による水素同位体分離の基礎となるHe-水素同位体7成分系の気液平衡について記述したものである。初めに、Souersによる水素同位体6成分系に対する気液平衡推算法の概要を記述した。次にHe-水素同位体系の気液平衡（溶解度）を H_2 、HD、 D_2 に対して、深冷蒸留塔の操作圧である常圧付近で測定した。He-水素同位体系については、液相のHeモル分率が気相のHe分圧に対して比例するというヘンリーの法則に従う。また、正則溶液を仮定して導かれる平衡式が、実験値を良く表すことが認められた。水素同位体の極低温の物性値は特にHD等については限られており、常に、正則溶液論から導かれる平衡式から溶解度を推算することは困難である。そこで、上記平衡式を基に（2・52）式で表せる実験式を求めた。得られた実験式による溶解度の推算値は、既に報告されている比較的高圧での実験値に対しても、1MPa付近までは良い一致を示すことを確認した。更に、得られた実験式を用いて、深冷蒸留塔の分離特性に対するHeの影響をシミュレーションによって検討した。定常解析の結果、フィード中に含まれるHe濃度が数%になれば（5%）、塔の性能を維持するのに、圧力および凝縮器の負荷を2倍程度にまで増大させることが必要であった。蒸留塔塔頂からヘリウムと共に抜き出されるトリチウム濃度を制御するために、塔頂流を減少（あるいは止める）操作を行なった場合、フィード中に含まれるヘリウムの影響はより深刻となることが予想され（1%程度のフィード中のヘリウム濃度しか許されない。）、別途ヘリウム分離塔を備える必要がある。

- A_{ij} : 2成分系混合パラメータ (J/mol)
 B : 第2ビリアル係数 (m^3/mol)
 C_{ij} : 相互作用パラメータ ($J \cdot m^3$)
 D : 蒸留塔の塔頂流量 (mol/h)
 F : 蒸留塔のフィード流量 (mol/h)
 ΔG : 混合物における自由エネルギーの混合量 (J/mol)
 \bar{G}_i^E : i 成分の分子配過剰自由エネルギー (J/mol)
 f_i : i 成分のフガシチー (Pa)
 $g(r)$: 2体相関関数 (-)
 H_i : i 成分の飽和蒸気エンタルピー (J/mol)
 h_i : i 成分の飽和液エンタルピー (J/mol)
 $K_{He,j}$: 蒸留塔の j 段目におけるHeの気液平衡比 (-)
 $K_{He,j}^H$: 蒸留塔の j 段目におけるHeのヘンリー定数 (Pa)
 L_c : 蒸留塔において還流される液流量 (mol/h)
 N : 蒸留塔の全理論段数 (-)
 N : アボガドロ数 (6.023×10^{23} molecules/mol)
 N_F : 蒸留塔のフィード段 (-)
 n_i : i 成分のモル数 (mol)
 P : 圧力 (Pa)
 P_j : 蒸留塔の j 段目における圧力 (Pa)
 p_i : i 成分の蒸気圧 (Pa)
 R : 気体定数 ($Pa \cdot m^3/mol \cdot K$)あるいは(J/mol.K)
 r : 粒子間間隔 (m)
 r^0 : 粒子間間隔の換算尺度 (m)
 T : 温度 (K)
 T_c : 蒸留塔の凝縮器温度 (K)
 U : 粒子系のポテンシャルエネルギー (J)
 U^E : 粒子系の過剰ポテンシャルエネルギー (J)
 u : ポテンシャルエネルギー (J/mol)
 u^E : 過剰ポテンシャルエネルギー (J/mol)
 v_i : i 成分の液相モル容積 (m^3/mol)

v_{He}^0 : Heの剛体球モデルによる液相モル容積 (m^3/mol)
 x_i : i 成分の液相でのモル分率 (-)
 y_i : i 成分の気相でのモル分率 (-)
 α_i : i 成分の気相残留容積 (m^3/mol)
 γ_i : i 成分の活量係数 (-)
 δ_i : i 成分の溶解パラメータ (J/m^3)
 ε_{ij} : 相互作用エネルギー ($J/molecule$)
 ε_{ij}^0 : 相互作用エネルギーの換算尺度 ($J/molecule$)
 Λ_i : i 成分の蒸発潜熱 (J/mol)
 ϕ_i : i 成分の体積分率 (-)
 ψ_i : i 成分のフガシチー係数 (-)
 π^* : Heの仮想的な等容混合圧力 (Pa)

添え字(上付き)

" : 液相、 ' : 気相、 * : 純成分

添え字(下付き)

m : 混合物、 H : 水素同位体、 He : ヘリウム

引用文献

1. J. L. Anderson et al., : Fusion Technology, 14, 438 (1988).
2. M. Kinoshita, H. Yoshida and H. Takeshita, : Fusion Technology, 10, 462 (1986).
3. T. Yamanishi, M. Kinoshita, H. Yoshida and H. Takeshita, : Proc. Fusion Reactor Blanket and Fuel Cycle Technology, Tokai, Japan, October 27-29, 1986, pp. 121-124.
4. M. Kinoshita, T. Yamanishi, J. R. Bartlit and R. H. Sherman, : Fusion Technology, 10, 137 (1986).
5. R. B. Newman and L. C. Jackson, : Trans. Faraday Soc., 54, 1481 (1958).
6. N. G. Berezhnyak, I. V. Bogoyavlenskii, L. V. Karnatsevich and A. A. Scheinina, : Ukr. Fiz. Zh., 19, 473 (1974).
7. P. C. Souers, E. N. Kelly and R. T. Tsugawa, : Trans. Amer. Nucl. Soc., 28, 202 (1978).
8. R. H. Sherman, J. R. Bartlit and R. A. Briesmeister, : Cryogenics, 16, 611 (1976).
9. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550, 1979 ; p. 46.
10. A. E. Sherwood and P. C. Souers, : Nucl. Technol./ Fusion, 5, 350 (1984).
11. L. O. Roellig and L. Giese, : J. Chem. Phys. 37, 114 (1962).
12. W. B. Streett, R. E. Sonntag and G. J. Van Wylen, : J. Chem. Phys. 40, 1390 (1964).
13. C. M. Sneed, R. E. Sonntag and G. J. Van Wylen, : J. Chem. Phys. 49, 2410 (1968).
14. W. B. Streett, : J. Astrophysical, 186, 1107 (1973).
15. M. J. Hiza, : Fluid Phase Equilibria, 6, 203 (1981).
16. R. E. Sonntag, G. J. Van Wylen and R. W. Crain Jr., : J. Chem. Phys. 41, 2339 (1964).
17. I. V. Matyash, V. V. Mark and M. G. Starkov, : Ukran. Fiz. Zhur. 11, 497 (1966); English Transl., NASA (U.S.) TTF-10, 602.
18. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550, 1979 ; p. 2.
19. J. Bigeleisen and E. C. Kerr, : J. Chem. Phys., 39, 763 (1963).
20. P. C. Souers, : "Hydrogen Properties for Fusion Energy", Barkley, Uni. of California Press, 1986 ; p. 54.
21. B. Misra and V. Maroni, : Nucl. Technol., 35, 40 (1977).
22. M. Saporoshenko, : Phys. Rev., 139, A 349 (1965).

23. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550, 1979 ; p. 41.
24. idem, ibid, p. 8.
25. T. Yamanishi and H. Kudo, : J. Chromatogr. 475, 125 (1989).
26. Y. Marcus, : "液体化学入門", 化学同人, 1982 ; p. 187.
27. idem, ibid, p. 171.
28. 小島和夫, : "化学技術者のための熱力学", 培風館, 1976 ; p. 162.
29. P. C. Souers, : "Hydrogen Properties for Fusion Energy", Barkley, Uni. of California Press, 1986 ; p. 61.
30. F. H. Varekamp and J. M. Beenakker, : Physica 25, 889 (1959).
31. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550, 1979 ; p. 187.
32. J. M. Prausnitz, : AIChEJ. 4, 269 (1958).
33. R. J. Corruccini, J. Chem. Phys. 40, 2039 (1964).
34. R. D. McCarty, : "Thermophysical Properties of helium-4 from 2 to 1500 K with pressures to 1000 atmospheres", Natl Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note 631, 1972.
35. R. Prydz, : Adv. Cryog. Eng. 13, 384 (1967).
36. M. H. Roder, L. A. Weber and R. D. Goodwin, : "Thermodynamic and related properties of parahydrogen from the triple point to 100 K at pressures to 340 atmospheres", Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr 94, 1965.
37. M. Kinoshita and Y. Naruse, : JAERI-M 9238, (1980).
38. F. H. Ree, : J. Phys. Chem., 87, 2846 (1983).
39. M. Kinoshita, : Fusion Technol., 6, 564 (1984).
40. R. H. Sherman, : "Volatility of Helium in Hydrogen Isotopes", Los Alamos National Laboratory, Private Communication, (1981).
41. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550, 1979 ; p. 53.
42. T. Uda, K. Okuno, S. O'hira, and Y. Naruse, : J. Fusion Technology, 19, 1651 (1991).
43. J. C. Wong and G. E. Henke, : Hydrocarbon Processing, 45, 155 (1966).

第3章 深冷蒸留塔における水素同位体分析手法

3・1 緒言

水素同位体分子種の分析手法として現在確立している代表的なものに、質量分析法とガスクロマトグラフ法を挙げることができる。質量分析法は、サンプル量が少なくても良い、分析時間が短い等の長所を持つ。しかし、 HT と D_2 のように質量の極めて類似した分子種が同時に存在する場合、分析精度が大きく低下し、6分子種すべてについて測定ができるわけではない。一方ガスクロマトグラフ法では6分子種すべての分析が可能である。加えて、通常用いられている熱伝動度型検出器と併用するかたちで、トリチウムの出す β 線を検出する機器（比例係数管、イオン電離箱等）を用いれば、 HT 、 DT 、 T_2 の分子種の検出感度が飛躍的に増大する。質量分析法及びガスクロマトグラフ法以外の有望な分析手法として、オンラインでの分析が可能な光学的分析手法（現在レーザーラマン法が最も有望視されている¹。）も研究が進められている。しかしながら、検出限界濃度が高い（ガスクロマトグラフ法の数倍）、装置が大型化し高価である等の理由により、実用化を目指した研究開発が途についた段階にあると見てよいであろう。

このように多くの長所を持つガスクロマトグラフ法ではあるが、深冷蒸留塔の制御系の分析手法として適用することを考えた場合、解決すべき研究開発課題も多い。特にガスクロマトグラフでは、1サンプルの分析にある程度の時間を要する（15～30分）ことから、その分析時間が制御系の安定性に大きな影響を持つことが予想できる²。従って、分析時間をできる限り短くかつ分析精度も良い分析条件を設定することが重要となる。元来ガスクロマトグラフ法は、実験室での分析手段として用いられてきたものであり、カラム充填材調整方法、キャリアガス流量、カラム長さ等分析条件の設定は、研究者の経験によるところがほとんどであった。そこで著者は、従来経験によって決められてきた分析条件を明確にすることを目的に、ガスクロマトグラフの基本原理解であるカラム充填材の吸着特性に立ち返って、充填材の調整方法とそれに伴う水素同位体吸着特性の変化について測定し、ガスクロマトグラフの分析性能との関係を検討する。さらに、深冷蒸留塔制御系に与える分析時間の影響を記述し、ガスクロマトグラフ法を制御系の分析システムとして用いる場合の許容される分析時間を検討する。

3・2 ガスクロマトグラフ法による水素同位体分析手法

ガスクロマトグラフによる水素同位体分子種の分析は、1960年代にその研究が始まった。多くの試行錯誤的実験が行なわれ^{3~11}、その成果により、キャリアーガスとしてはNe、充填材としてはアルミナを用い、液体窒素温度に冷却することで、水素同位体6分子種のクロマトグラムピークの分離については分析が可能であることが明らかになった。通常触媒担体として使うときのように、アルミナには前処理（熱処理）が必要である。しかしながら、前処理されたアルミナをそのまま使用すると液体窒素温度では水素同位体を強く吸着するためにクロマトグラムピークの流出に長時間を要し、なんらかの非活性化処理も併せて必要であることも報告されている^{3~5, 7, 9}。この前処理及び非活性化処理が経験に頼るところが大きく、ガスクロマトグラフ法の分析条件の設定を難しくしている所以となっている。前処理方法としては、熱処理を行なうことが共通しているものの、温度、時間、条件が研究者によって様々である。例えば、Carterらは⁷、393 Kで24時間の熱処理をオープン中に行なっている。Gentyらは⁹、493 Kで24時間の処理を真空下で行なっている。Urkらの¹⁰処理条件は、748 Kで48時間N₂流中に行なうものであった。非活性化処理としては、Mooreら⁴、Huntら⁵、及びCarter⁷らは水添加を提案している。Huntら⁵及びGentyら⁹はCO₂添加による非活性化処理を提案しているが、いずれもその処理方法の詳細は明らかではない。Contiらは¹¹このような明確でない非活性化処理を避け、モレキュラーシーブを~100 Kで使用することにより水素同位体の分析を行なうことを提案している。この方法は、経験に頼る非活性化処理を避けうる意味で有効ではあるが、液体窒素に浸すことと比べて温度制御が困難であるため、実用的には問題を残している。

アルミナの非活性化処理としては、先に記述した水あるいはCO₂添加に加えて、金属塩を表面コーティングすることも有効と報告されている^{4, 6~10}。金属塩の種類としては、Fe₂O₃^{8~10}、FeCl₃^{4, 7}、Fe(OH)₃⁶、MnCl₂等が用いられている。藤田らは¹²、上記の金属塩をコーティングしたアルミナで水素同位体の分析を行ない、MnCl₂が最も優れていると報告している。金属塩のコーティングは、アルミナの非活性化処理に役立つばかりでなく、その触媒的效果により、オルトH₂とHDのクロマトピークの重なりを防ぐ役目も果たすことが報告されている^{4, 5, 7, 10}。つまり、活性化されたアルミナは、オルト、パラ種の分離も行なうが、（オルト種がより遅くカラムより流出する。）金属塩の触媒的效果により、分離されたオルト種あるいはパラ種が再び平衡組成に戻されることによる。

以上述べてきたように、現在までの研究により、以下の条件で水素同位体6分子種のガスクロマトグラフによる分析が可能であることが明らかになった。

(1) キャリヤーガス : Ne

(2) 充填材 : アルミナ

(3) 前処理 : 熱処理（温度、時間等条件は統一されていない。）

(4) 非活性化処理 : 水あるいはCO₂添加及び金属塩によるコーティング（方法は明確ではない。）

今後、前処理及び非活性化処理について、統一された方法を与えることが重要課題となっている。そのためには、ガスクロマトグラムの分析性能に直接係わる、アルミナと水素同位体の吸着特性を研究する必要がある。この方面の研究としては、Millmanら¹³による実験データが唯一のものである。彼らは、様々な処理方法で前処理されたアルミナのH₂、D₂に対する吸着平衡データを報告している。しかしながら、ガスクロマトグラフ充填材として用いられるMnあるいはFeコーティングのアルミナについては吸着平衡データがなく、その影響は明らかではない。金属コーティングが吸着平衡に与える影響、吸着特性とガスクロマトグラフの分離性能の関係の把握も残された重要な研究課題である。

3・3 ガスクロマトグラフ充填材の水素同位体吸着特性の測定

3・3・1 実験手法

ガスクロマトグラフ充填材としてのアルミナにコーティングする金属塩としては、先に記述したように、 Fe_2O_3 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 MnCl_2 が用いられるが、藤田らにより最も優れていると報告されている MnCl_2 を採用した¹²。試料としては、 MnCl_2 を重量分率で14%コーティングしたアルミナ（60~80 mesh、島津製作所から購入）及びHClで洗浄しコーティングを外したものをを用いた。このアルミナは、活性アルミナを MnCl_2 溶液に浸し、400 Kで加熱処理したものである。水素同位体ガスとしては、純度99.99999%の H_2 及び純度99.7%（水素同位体純度としては99.99%）の D_2 を、液体窒素で冷却したモレキュラーシーブ5Aカラムに通し精製して使用した。充填材の表面積測定に用いた、アルゴンガス（純度99.999%）は、常温のモレキュラーシーブ5Aカラムに通し精製後使用した。

熱重量測定（TG）及び示差熱量測定（DTA）は、精工社製SSC/560HTG-DTAを用い、アルゴンガス流通下で行なった。水素同位体及びアルゴンガスの吸着平衡の測定には、Fig. 3-1に示す容量式測定装置を用いた。測定装置は、サンプル管、

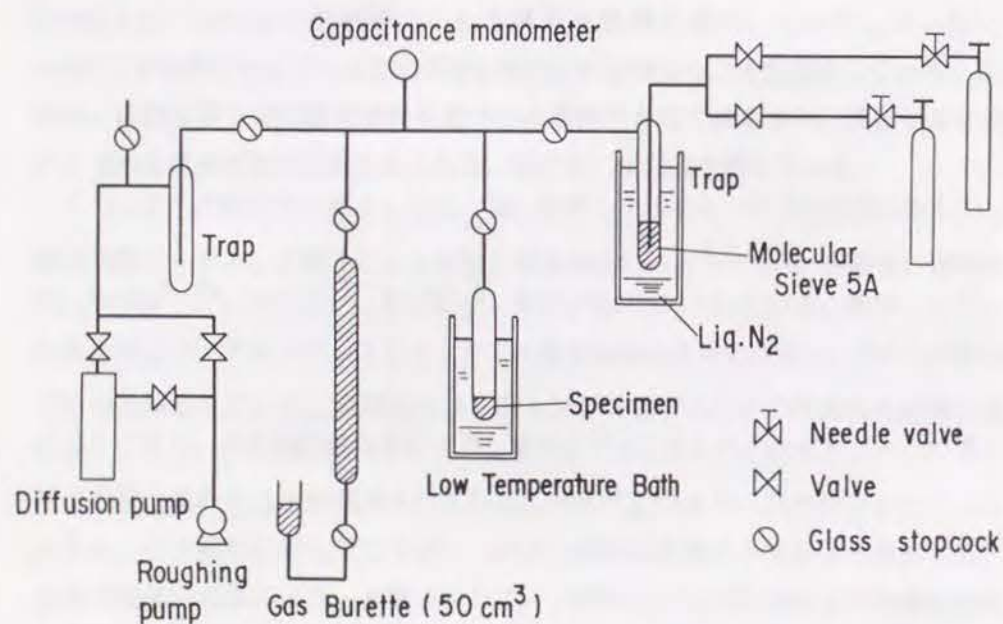


Figure 3-1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

ガスビュレット、真空排気系、低温バス、静電容量式圧力計から構成される。サンプル管を含んだ装置の容積は、 72cm^3 であった。サンプルの温度は、低温バスに液体窒素（77 K）及び混合溶媒、isopentane-液体窒素（113 K）、n-pentane-液体窒素（142 K）、 CS_2 -液体窒素（163 K）、toluene-液体窒素（178 K）、固体 CO_2 -acetone（196 K）、を満たすことで一定に保持した。

実験手順としては、始めに約0.5 gのサンプルを装置に取り付ける。次に、サンプル管部に電気炉を取付て、定めた温度で高真空排気下で熱処理を行なう。その後電気炉を取り外し、液体窒素あるいは混合溶媒を満たした低温バスを設置する。吸着平衡は、容量法により¹⁴、上記方法で精製した水素同位体ガス、アルゴンガスに対して測定した。容量法とは、容量が既知のガスを、容積が既知のサンプル部に導入し吸着平衡に達せしめ、平衡圧力と吸着したガス量を求めるものである。

3・3・2 測定結果及び考察

1. 充填材の熱処理温度の影響

アルミナの表面積は、熱処理温度に依存して若干変化することが認められた。Fig. 3-2は、コーティングを外したアルミナの熱処理温度に伴う表面積（多分子層吸着を仮定したBET式より計算できる。）¹⁵の変化を示したものである。BET表面積は、液体窒素温度でのアルゴンに対する吸着平衡から求めた。TG測定の結果、熱処理開始後1~2時間のアルミナの重量変化が大きく、処理開始後5時間以降はほとんど重量変化が認められなかった。この実験結果から、熱処理時間を5時間に設定した。アルミナの表面積は、熱処理温度と共にゆるやかに増加し、900 Kで最大値となる。それ以上の熱処理温度では逆に僅かに減少する。Peri¹⁶及びBatherらは¹⁷、室温で空气中に放置されたアルミナが少なくとも単一相の水を化学吸着することを報告している。Periはまた、化学吸着された水はアルミナ表面でOHグループを形成するが、このOHグループが熱処理によって脱離すること、表面に残るOHグループの量は熱処理温度に依存することを報告している。DTA測定の結果では、OHの脱離以外に、熱処理に伴うなんら特徴的な信号は認められなかった。従って熱処理に伴うアルミナ

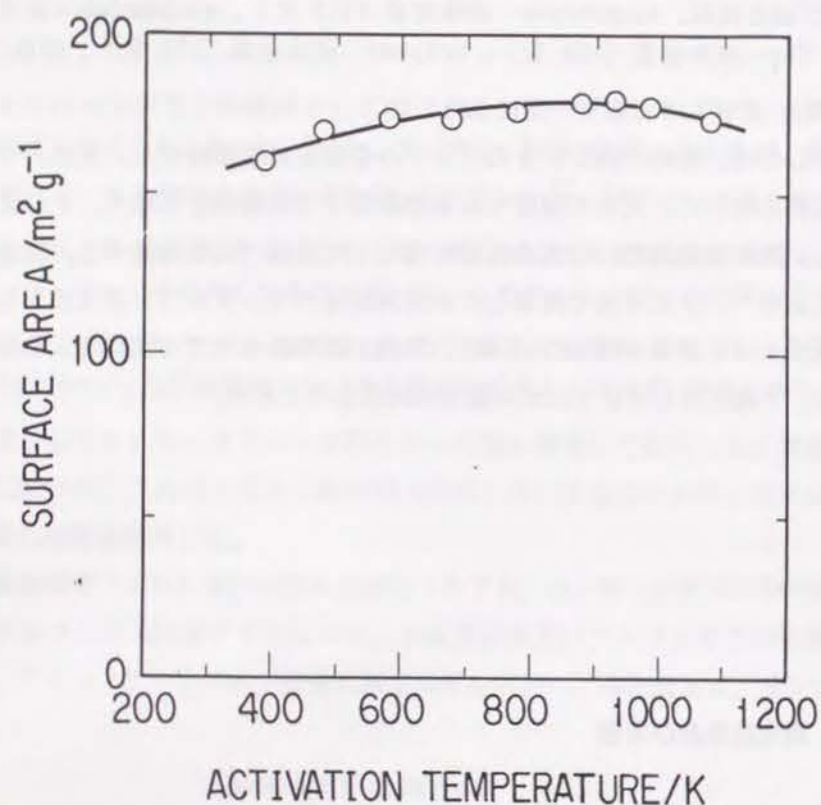


Figure 3-2 Change in the surface area of an alumina adsorbent upon heat treatment.

の表面積の変化は、結晶構造が変化するシンタリング等によるものではなく、OHグループ脱離に伴う表面の幾何学的な変化によると考えられる。

Fig. 3-3は、383 K、473 K、773 Kで熱処理されたアルミナの液体窒素温度におけるH₂の吸着等温線を示したものである。通常ガスに対する吸着等温線はFreundlich式（吸着量が平衡圧のべき乗に比例する。）¹⁵に従うことが知られており、Millmanらも¹³、アルミナの水素同位体に対する吸着等温線をFreundlich式で表現している。しかしながら本実験で得られたデータは、H₂の吸着量と平衡圧の対数プロットが直線ではなく、Freundlich式には従わないことを示している。そこで、SuwanayuenらがVacancy溶液論に基づいて導出した吸着平衡式¹⁸を適用する。

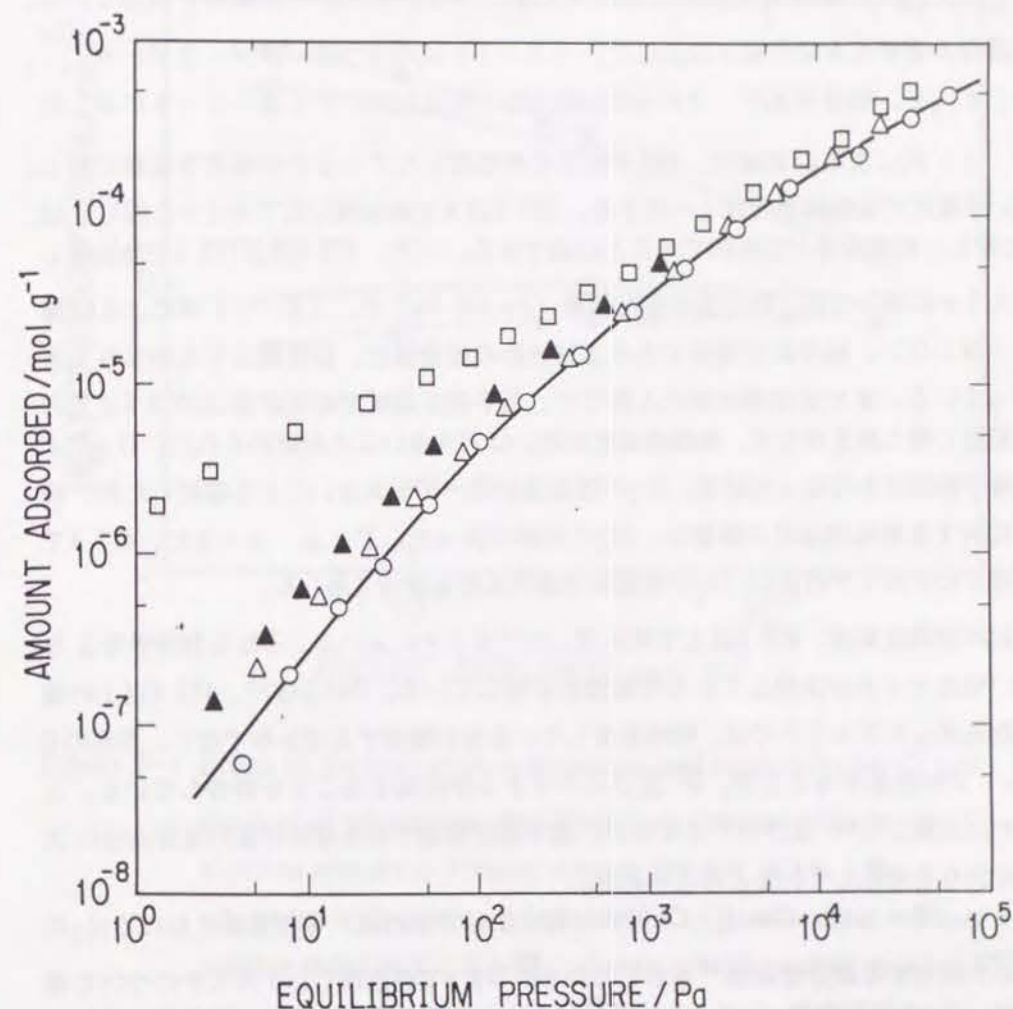


Figure 3-3 Adsorption isotherms of H₂ and D₂ on alumina adsorbents : ○, H₂ on alumina dried at 383 K ; △, H₂ on alumina dried at 473 K ; □, H₂ on alumina dried at 773 K ; ▲, D₂ on alumina dried at 473 K. The continuous line is the predicted curve.

$$P = \frac{n^{s, \infty} \theta}{K(1-\theta)} f(\zeta_{31}, \zeta_{13}, \theta) \quad (3.1)$$

この吸着平衡式の第1項はLangmuir式¹⁵と同様であり、吸着におけるWilsonパラメータ ζ_{11} 、 ζ_{13} と被覆率 θ の関数である f は、Langmuir式からの偏奇を表している。導出過程の概要を本章付録1に示した。(3.1)式の4つのパラメータ K 、 n_{11}^{∞} 、 ζ_{11} 、 ζ_{13} を、吸着平衡データからSimplex法で決定した。Fig. 3-3に示した(3.1)式による計算線は、383 K以下で熱処理したアルミナの吸着等温線に対し、幅広い平衡圧で実験結果と良く一致する。383 K以下で熱処理したアルミナに関しては、 H_2 に対し、物理吸着が支配的であると結論できる。一方、473 K及び773 Kで熱処理したアルミナに関しては、特に低平衡圧領域(1~100 Pa)で、(3.1)式による計算値と一致しない。低平衡圧領域での水素同位体の吸着量は、計算値よりもかなり大きくなっている。また表面積の変化と異なり、低平衡圧領域での吸着量は1073 Kまでの温度範囲で最大値を持たず、熱処理温度が高いほど大きいことが認められた。 D_2 による吸着平衡測定を行なった結果、 D_2 の吸着量が20~30%大きいことを確認したが、吸着量に対する熱処理温度の影響は、 H_2 と同様であった。Fig. 3-3に、473 Kで熱処理したアルミナの H_2 と D_2 の吸着等温線の比較も併せて示した。

上記の実験結果は、473 K以上で熱処理したアルミナにおいて、単なる物理吸着よりも強い吸着サイトが出現している可能性を示唆している。Periらは¹⁶、473 K以上の温度で熱処理したアルミナでは、物理吸着している水が脱離するばかりでなく、表面のOHグループが脱離することで、 O^{2-} 及び Al^{3+} イオンが出現することを報告している。この新たに出現した O^{2-} 及び Al^{3+} イオンが、低平衡圧領域での水素同位体の吸着過程に大きな役割りを果たしていると考えられる。

Fig. 3-4は、Clausius-Clapeyron式によって求めた、等吸着量における H_2 のアルミナに対する微分吸着熱¹⁹を示している。773 Kで熱処理したアルミナについて得た値は、 H_2 の蒸発潜熱(0.9 kJ/mol²⁰)に比して約10倍大きく、吸着量の増加にしたがって減少している。この現象は、383 Kで熱処理したアルミナには認められず、また吸着熱の値そのものも小さい。上記実験結果もまた、水素同位体に対する活性な吸着サイト(O^{2-} 及び Al^{3+} イオン)が、OHグループの表面からの脱離により形成されることによるものであろう。

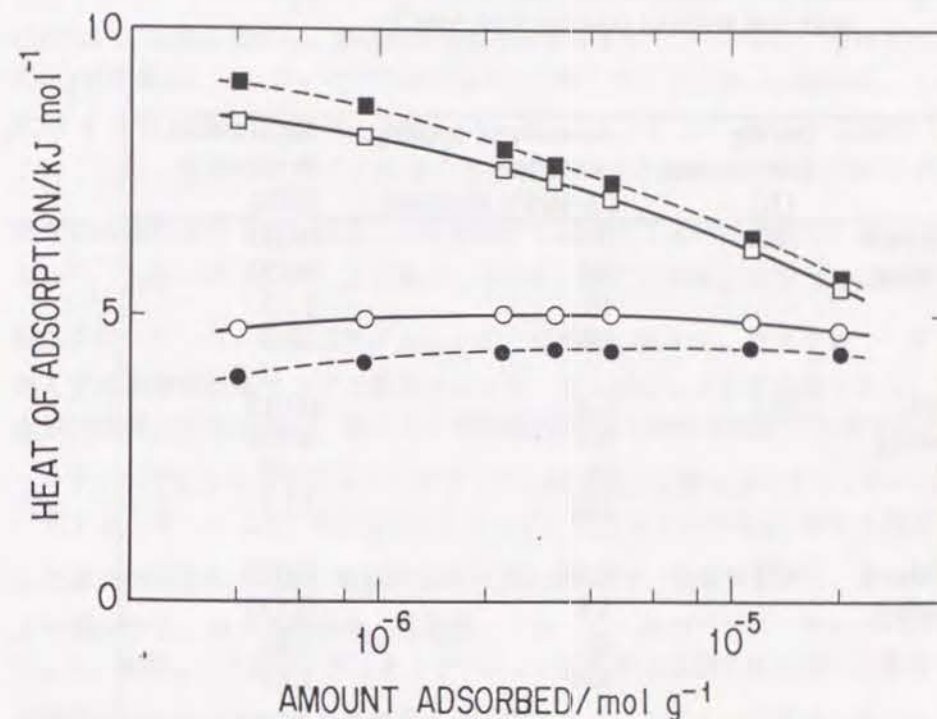


Figure 3-4 Effect of the activation temperature and coating by $MnCl_2$ on the heat of adsorption of hydrogen on alumina adsorbents: ○, alumina adsorbent without coating dried at 383 K; ●, adsorbent with coating dried at 383 K; □, adsorbent without coating dried at 773 K; ■, adsorbent with coating dried at 773 K.

2. 金属塩によるコーティングの影響

$MnCl_2$ コーティングしたアルミナとコーティングを外したアルミナに関して、水素同位体の吸着等温線を測定し、コーティングの影響を検討した。Table 3-1は、383 K及び473 Kで熱処理した場合の H_2 の吸着量を示したものである。Table 3-2は、383 Kで熱処理したアルミナの表面積及び吸着平衡データから求めた(3.1)

Table 3-1 Amounts of hydrogen adsorbed on alumina adsorbents with and without coating with MnCl_2

	Drying Temperature (K)	Amount of hydrogen adsorbed ($\mu\text{mol/g alumina}$)	Equilibrium Pressure (kPa)
Without coating	383	0.40	0.013
		5.5	0.133
		40	1.33
		190	13.3
With coating	383	0.36	0.013
		3.5	0.133
		26	1.33
		150	13.3
Without coating	473	0.58	0.013
		5.8	0.133
		41	1.33
		220	13.3
With coating	473	0.54	0.013
		5.0	0.133
		35	1.33
		230	13.3

Table 3-2 Parameters of the adsorption isotherm equation for hydrogen on alumina adsorbents with and without coating with MnCl_2 dried at 383 K

	Without coating	With coating
$n_1^{S, \infty}$ (mmol/g alumina)	4.91	3.37
K ($\mu\text{mol/g alumina kPa}$)	23.7	12.6
ζ_{13}	0.42	0.39
ζ_{31}	4.4	2.7
Surface area ($\text{m}^2/\text{g alumina}$)	161.1	169.1

式の4つのパラメータを示している。表面積に関しては、コーティングの影響は認められない。しかしながら、熱処理温度が383 Kの場合、コーティングを外したアルミナの H_2 吸着量は、コーティングのあるものと比較してより大きい。加えて、(3.1)式の4つのパラメータは、 MnCl_2 コーティングにより明らかに減少している。 $\zeta_{31}\zeta_{13}$ は、理想系からのずれを表すパラメータであり、この値が減少することは、表面の活性がより小さくなることを意味すると考えてよいであろう。また、飽和吸着量 $n_1^{S, \infty}$ もコーティングにより減少している。特に低平衡圧領域での吸着量と密接な関係を持つヘンリー定数の差が大きいことは注目に値する。ガスクロマトグラフでは、導入する水素同位体サンプル量はキャリアーガス流量に比して微量であり、気相中の水素同位体分圧も小さい。従って、低平衡圧領域での吸着挙動が重要であり、 MnCl_2 コーティングによりガスクロマトグラフの分離性能が影響を受けることが予想できる。

Fig. 3-4には、 MnCl_2 コーティングしたアルミナの H_2 に対する吸着熱を測定した結果が示されている。熱処理温度が383 Kの場合、吸着熱もまた、コーティングにより減少する。以上の吸着熱、吸着量、(3.1)式のパラメータいずれの実験結果からも、 MnCl_2 コーティングによってアルミナ表面の水素同位体に対する吸着サイトが非活性化されたと結論できるであろう。Table 3-1から認められるもう一つの重要な結果は、熱処理温度が473 Kの場合、 MnCl_2 コーティングによる吸着量の差がほとんど認められないことにある。Fig. 3-4には、773 Kで熱処理したコーティングのあるアルミナの H_2 に対する吸着熱も示してあるが、383 Kで熱処理した場合と異なり、コーティングしたアルミナのほうが、むしろ若干大きな値を示している。先に記述したように、473 K以上で熱処理したアルミナについては、新しく出現した OH^- 及び Al^{3+} イオンが水素同位体との吸着挙動に支配的な役割りを果たしている。 MnCl_2 コーティングは、473 K以上で熱処理した時の OH グループの脱離を妨げるものではなく、 OH グループ脱離によるアルミナ表面の活性化はコーティングによる非活性化の効果をはるかに上回るのであろう。結果として、 MnCl_2 コーティングによる非活性化の効果は失われることとなる。

3・4 ガスクロマトグラフの分析性能と吸着特性の関係

3・4・1 実験手法

実験には、柳本製作所製G-30のガスクロマトグラフを用いた。検出器は熱伝導度型である。内径3 mm長さ2 mのステンレス製カラムを用い、3・3節に記述しているMnCl₂コーティングしたアルミナ(60~80mesh)、及びコーティングをはずしたアルミナを約11 g(MnCl₂の重量を除く)充填した。カラムの熱処理は、キャリアガスとしてHeを流しながら、383 Kの温度で5時間行なった。熱処理終了後直ちにキャリアガスをネオンに切り替え、カラムを液体窒素槽に浸した。水素同位体ガスは、ガスシリンジによりカラムに導入し、クロマトグラムピークを測定した。導入したサンプル量は、H₂: 0.02 cm³+D₂: 0.02 cm³であった。キャリアガスのネオン純度は、99.99%であった。

3・4・2 測定結果及び考察

ガスクロマトグラフの実験に関する現在までの多くの報告において、2つのモデルがデータの解析に用いられている。(1)ガスクロマトグラフのカラムを完全混合槽が直列に連結したものとする槽列モデル¹¹と(2)充填材粒子内の拡散を考え、粒子径、充填槽長さ、時間に関する偏微分方程式系で表現する拡散モデル^{21~23}である。この2つのモデルにより、クロマトグラムピークの保持時間等分離性能に関するパラメータの評価を試みる。

(1) 槽列モデル

今、第j段目で物質収支をとれば、

$$(C_{j-1} - C_j) v dt = V_G dC_j + V_S dn_1^s \quad (3.2)$$

(3.1)式で示される吸着平衡は、低平衡圧領域では直線関係で近似できるものとする。

$$n_1^s = K' C \quad (3.3)$$

$\theta' = v t / (V_G + K' V_S)$ なる変数を導入すれば、(3.2)式は、 $dC_j / d\theta' = C_{j-1} - C_j$ と簡単化できる。従って、系のインパルス応答関数 $E_{\theta'}$ は、²⁴

$$E_{\theta'} = \frac{e^{-\theta'} \theta'^{N-1}}{(N-1)!} \quad (3.4)$$

である。(3.4)式はポアソン分布関数であり、 θ' と $E_{\theta'}$ の分布曲線のピーク幅 $w_{\theta'}$ は、変曲点における接線の交点から、 $w_{\theta'} = 4\sqrt{N-1}$ を得る。また、ピークが極大となる θ' の値は、 $\theta' = N-1$ である。従って、ガスクロマトグラフの理論段数は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} N-1 &= 16 \left[\frac{(N-1)(V_G + K' V_S)}{v} \right]^2 \left[\frac{w_{\theta'}(V_G + K' V_S)}{v} \right]^{-2} \\ &= 16 \left(\frac{t_R}{w_t} \right)^2 \quad (3.5) \end{aligned}$$

(3.5)式は、以下のように書き直すこともできる。

$$v = \frac{K' V_S (N-1)}{t'_R} \quad (3.6)$$

$$t'_R = t_R - (t_R)_{\text{inert}} \quad (3.7)$$

$$(t_R)_{\text{inert}} = \frac{(N-1)V_G}{v} \quad (3.8)$$

(2) 拡散モデル

今、充填槽内の微小区間 dz 及び充填材粒子内で物質収支をとれば、以下の式を得る。

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} = -k_g a (C - C_r) \quad (3.9)$$

$$D_p \left[\frac{\partial^2 C_r}{\partial r^2} \right] + \frac{2}{r} \left[\frac{\partial C_r}{\partial r} \right] = \varepsilon_p \frac{\partial C_r}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial n_1^s}{\partial t} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial n_1^s}{\partial t} = k_s (K' C_r - n_1^s) \quad (3.11)$$

ただし、充填槽長さ方向の混合拡散は無視できるものとした。吸着平衡は、槽列モデルと同様に、(3.3)式で表現できるものとする。(3.9)～(3.11)式の初期及び境界条件は、

$$C = 0, \quad C_r = 0 \quad \text{at } Z \geq 0, \quad r \geq 0, \quad t = 0 \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial C_r}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0, \quad t \geq 0$$

$$D_p \frac{\partial C_r}{\partial r} = k_g (C - C_r) \quad \text{at } r = R', \quad t \geq 0 \quad (3.13)$$

ガスクロマトグラフへのサンプルの導入が方形関数で与えられるならば、

$$C = C_0 \quad \text{at } z = 0, \quad 0 \leq t \leq t_{oi} \quad (3.14)$$

(3.9)～(3.14)式を数値的に解くことでクロマトグラムを求めることができるが、クロマトグラムピークの保持時間とピーク幅のみを求めるには、必ずしも上式を解く必要はなく、幾つかの方法が提案されている。ここでは、手法が簡便で十分な精度を持つモーメント法を採用する^{21, ~23, 25}。

$$\nu_1 = \frac{\int_0^\infty t C(z, t) dt}{\int_0^\infty C(z, t) dt} \quad (3.15)$$

(3.15)式で示す第1次モーメント ν_1 は、クロマトグラムピークの平均滞留時間 t_m に等しい。更に $C(z, t)$ のラプラス変換を $C'(z, p)$ とすれば、

$$t_m = \frac{\lim_{p \rightarrow 0} -\frac{d C'(z, p)}{d p}}{\int_0^\infty C(z, t) dt} \quad (3.16)$$

を得る。Schneiderらは²²、(3.9)～(3.14)式のラプラス変換から、(3.15)及び(3.16)式より、以下の式を得ている。

$$\frac{t'_m - \frac{t_{oi}}{2}}{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_b} - \varepsilon_p} = \left[\frac{\rho_p K'}{\varepsilon_p} \right] \left[\frac{z \varepsilon_b}{u} \right] \quad (3.17)$$

$$t'_m = t_m - (t_m)_{\text{inert}} \quad (3.18)$$

$$(t_m)_{\text{inert}} = \left[1 + \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_b} - \varepsilon_p \right] \left[\frac{z \varepsilon_b}{u} \right] \quad (3.19)$$

H₂及びD₂のクロマトグラムピークを、MnCl₂コーティングアルミナとコーティングを外したアルミナに対し、キャリアガス流量を変化させて測定した。Fig. 3-5にその1例を示す。

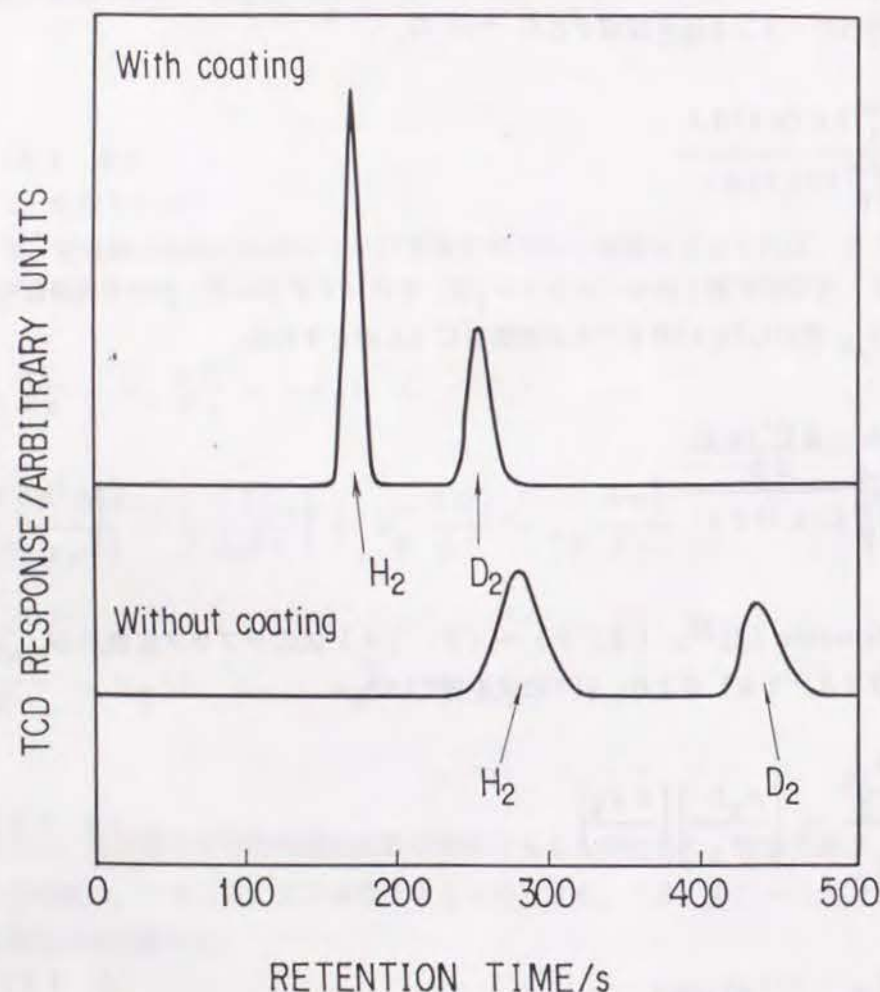


Figure 3-5 Typical chromatogram of a mixture of H₂-D₂ and packing materials : alumina adsorbent and alumina adsorbent coated with MnCl₂ dried at 383 K. Packed weight : 11 g. Neon flow-rate : 1.933 cm³/s. Sample volume : 0.02 cm³ H₂ + 0.02 cm³ D₂.

明らかに、ガスクロマトグラフの分離性能は、アルミナと水素同位体間の吸着平衡の影響を強く受けている。MnCl₂コーティングによるアルミナの非活性化の効果は、クロマトグラムピークをシャープにし、かつ保持時間を短くしている。また、クロマトグラムピークはほとんど対照形であることから、(3.17)～(3.19)式の平均滞留時間 t_m をピーク保持時間 t_R に置き換えることができる。Fig. 3-6は、(3.6)式に基づいて $V_S(N-1)/t'_R$ に対し v をプロットしたものであり、Fig. 3-7には、(3.17)式に基づくクロマトグラムピークのデータを示している。(3.6)式及び(3.17)式よれば、Fig. 3-6及びFig. 3-7に示すプロットは原点を通る直線となるはずであるが、共に若干のずれを認めることができる。この偏差は、アルミナ-水素同位体の吸着平衡を(3.3)式で近似したことによる。低平衡圧領域においても、厳密には吸着平衡は直線関係で与えられないため、原点を通る直線から若干の偏差を生じる。上記のように若干の偏差は認められるものの、(3.6)及び(3.17)式によるクロマトグラムピークの解析は妥当であり、直線の傾きからヘンリー定数を得ることができる。また逆に、(3.6)～(3.8)式あるいは(3.17)～(3.19)式を用いれば、3.3節で得たヘンリー定数から、クロマトグラムピークの保持時間を推算することができる。Table 3-3に、Fig. 3-5に示す分析条件でのピーク保持時間の推算値と実験値を示した。槽列モデルと拡散モデルとは、ほとんど同じ計算値を与えており、有意な差は認められない。実験値に対しては、H₂及びD₂に対して共におよそその一致をみている。

コーティングを外したアルミナでは、ヘンリー定数 K' が大きいためにクロマトグラムピークの保持時間が長くなっており、カラム長さ z を短くすることでピーク保持時間をMnCl₂コーティングしたアルミナと同等にすることは可能である。今、(3.9)～(3.11)式に対しモーメント法を適用すれば、クロマトグラムピークの2次モーメント(分散)に対して以下の式を得ることができる。

$$\frac{v_2 - \frac{t_{oi}^2}{12}}{2 \left(\frac{z \epsilon_b}{u} \right)} = \delta_a + \delta_i + \delta_e, \quad (3.20)$$

$$\delta_a = \left(\frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \right) \epsilon_p \left(\frac{\rho_p}{\epsilon_p} \right) \frac{K_s'^2}{k_s}, \quad (3.21)$$

$$\delta_i = \delta_0 \frac{R'^2 \varepsilon_p}{15} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K' \right) \frac{1}{D_p} \quad (3.22)$$

$$\delta_e = \delta_0 \frac{R'^2 \varepsilon_p}{15} \left(1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K' \right) \frac{5}{k_g R'} \quad (3.23)$$

$$\delta_0 = \left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_b} - \varepsilon_p \right) \left(1 + \frac{\rho_p K'}{\varepsilon_p} \right) \quad (3.24)$$

(3.20)～(3.24)式に示されるように、クロマトグラムピークの分散は、ヘンリー定数、吸着速度定数、ガス境膜内物質移動速度定数、粒子内拡散係数、粒子径の複雑な関数となるが、ヘンリー定数 K' の2次の項が含まれている。従って、ヘンリー定数 K' が大きい場合、ピークの分散はより大きくなる。カラム長さ、キャリアーガス流量等分析条件は、吸着剤の吸着特性（ヘンリー定数）にも合せて適切に選択する必要がある。3・3節で得たヘンリー定数 K の値は純水素同位体の吸着等温線によるものであり、厳密には、ステンレスカラム中でネオンガスが存在するガスクロマトグラフでのヘンリー定数 K' とは一致しない。しかしながら、(3.3)節で得た吸着平衡データにより、十分な精度でクロマトグラムピークの保持時間を推定することが可能であり、ひいては、望ましいクロマトグラムピークを得るためのカラム調整方法及び分析条件の設定が可能である。

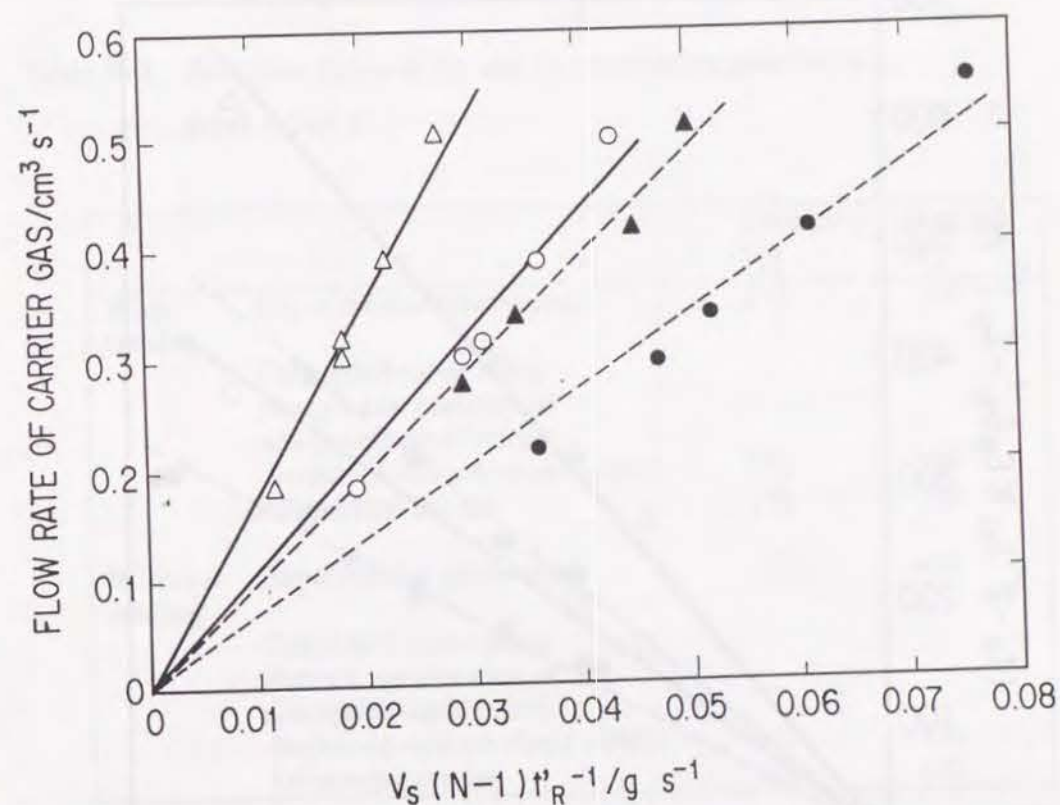


Figure 3-6 Plots of the chromatographic parameters for H_2 and D_2 in the series-of-stirred-tanks model (Eq. (3.6)). Relationship between the carrier gas and the total number of theoretical stages of the column : \circ , H_2 on alumina adsorbent without coating ; \bullet , H_2 on adsorbent coated with $MnCl_2$; \triangle , D_2 on adsorbent without coating ; \blacktriangle , D_2 on adsorbent coated with $MnCl_2$.

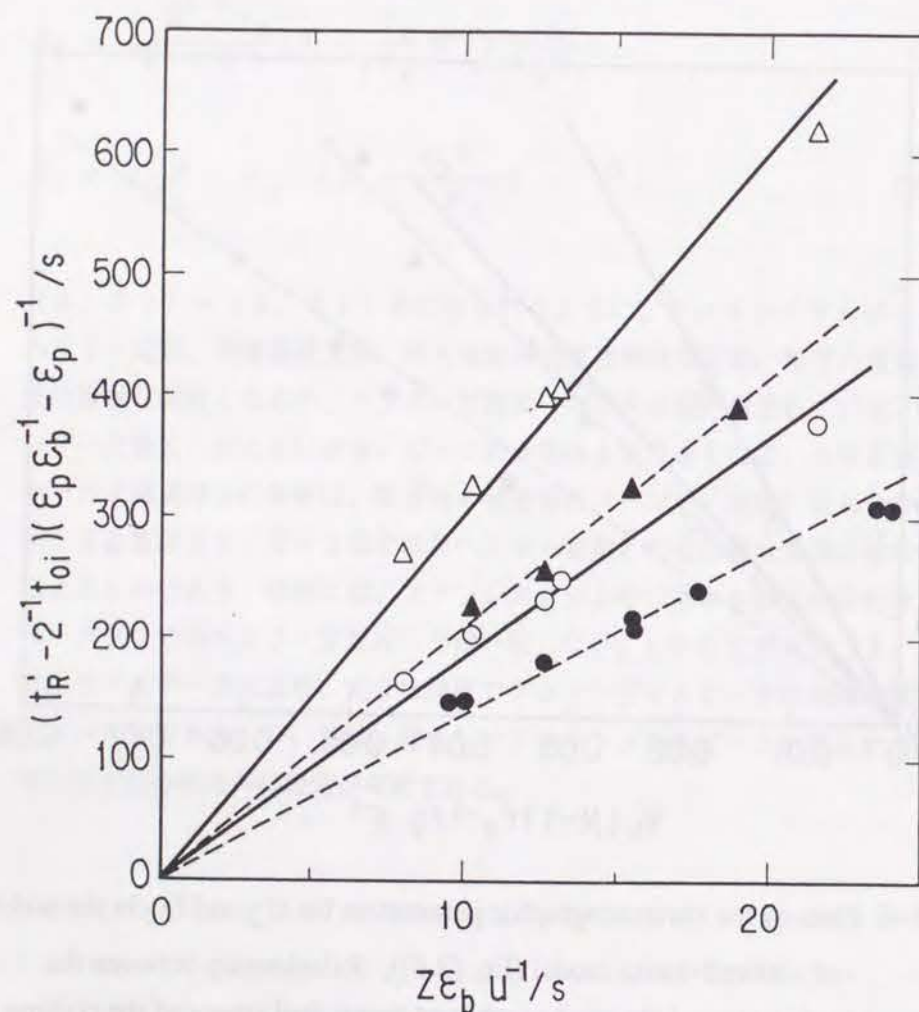


Figure 3-7 Chromatographic parameters for H_2 and D_2 on alumina obtained from the moment method (Eq. (3.16)). Dependence of the retention time on the flow-rate of carrier gas: \circ , H_2 on alumina adsorbent without coating; \bullet , H_2 on adsorbent coated with $MnCl_2$; \triangle , D_2 on adsorbent without coating; \blacktriangle , D_2 on adsorbent coated with $MnCl_2$.

Table 3-3 Retention times of H_2 and D_2 on alumina adsorbents dried at 383 K

		Retention H_2	time (s) D_2
With coating	Experimental observation	171	252
	Calculated value using Henry's law constant of adsorption equilibrium		
	Series-of-stirred-tanks model	173	309
	Dispersion model	174	310
Without coating	Experimental observation	276	435
	Calculated value using Henry's law constant of adsorption equilibrium		
	Series-of-stirred-tanks model	347	526
	Dispersion model	351	532

3・5 ガスクロマトグラフを測定手法に用いた深冷蒸留塔の制御特性

深冷蒸留塔の制御系を構成する分析システムとしてガスクロマトグラフを考えた場合、分析に要する時間が、制御系のむだ時間となる。核融合炉燃料サイクルにおける深冷蒸留システムでは、水素同位体間の沸点が近く、かつ要求される純度が厳しいために、塔内圧力を一定に制御しつつ塔頂あるいは塔底の温度を測定して塔の分離性能を察知するということはできず、製品組成を直接測定する分析システムが制御系に必要となる。木下らは²、深冷蒸留塔の制御系として比例積分要素（P I コントロール）を考え、その安定性、パラメータ設定方法、制御系に対するむだ時間の影響を報告している。本節では、木下らの報告の概要を記述し、更に許される制御系のむだ時間から、ガスクロマトグラフの適用性を検討する。

3・5・1 制御系の構成²

核融合炉燃料サイクルにおける水素同位体分離システムの塔カスケードとして、Fig. 1-4 に示す米国ロスアラモス研究所のT S T Aにおける4塔カスケードを選ぶこととする。更に、4塔カスケードのなかで、先頭のColumn(1)を対照に制御系を考察する。Column (1)の初期条件としてはTable 3-4 に示す値を用いる。T S T Aの塔カスケードは、約15 mol/hの流量を処理するように設計されているが、核融合実験炉規模での値²⁶、100 mol/hのフィード流量をここでは想定する。Fig. 1-4 に示す塔カスケードの最も重要な役割りの一つとして、Column (2)塔頂から不純物として排出されるH₂及びHD中のトリチウム濃度を十分に低くすることが求められる。この要求を満たすには、Column (1)の塔頂からのトリチウム量を制御することが必要であろう。Table 3-4 に示すように、水素同位体6分子種のうち、H₂、HD、HT、D₂は塔頂から、DT、T₂は塔底から主に抜き出される。以上の理由から、Column (1)の塔頂DT濃度を制御因子とすることが妥当であろう。塔頂でのDT濃度を制御するための操作因子としては、効果の最も大きい塔頂流量を選ぶこととする。塔に加わる変動因子を、フィード中のDT流とする。フィード中のDT流が5%増加するものとし、フィード流量そのものは一定となるように、D₂流が5%減少したものを仮定する。以上の制御、操作、変動因子を、Table 3-5 に示した。DT流が5%増加後のフィード組成はTable 3-6 に示してある。

P I 制御系のパラメータ設定手順は以下のように要約できる。

(1) 適切な制御が可能な操作因子の変動幅を概算する。(ΔD)

(2) 操作因子のいくつかのステップ変化（例えば、ΔD/4、ΔD/2、ΔD）に対する制御因子の応答曲線を計算する。

(3) 応答曲線から系の伝達関数を求める。

(4) 適切なP I 制御系のパラメータを決定する。

Table 3-4 Design specifications of Column 1²

Feed flow rate	100 mol/h
Feed composition	H ₂ : 1.368x10 ⁻⁴ HD : 1.048x10 ⁻² HT : 9.248x10 ⁻³ D ₂ : 0.2481 DT : 0.4832 T ₂ : 0.2488
Number of total theoretical stages	80
Feed stage number	50
Flow rate of top product	25 mol/h
Reflux ratio	25
Pressure	101.3 kPa
Top composition	H ₂ : 5.473x10 ⁻⁴ HD : 4.192x10 ⁻² HT : 3.699x10 ⁻² D ₂ : 0.9204 DT : 1.766x10 ⁻⁴ T ₂ : 1.417x10 ⁻⁹
Bottom composition	H ₂ : 0.0 HD : 1.236x10 ⁻⁹ HT : 6.561x10 ⁻⁷ D ₂ : 2.406x10 ⁻² DT : 0.6443 T ₂ : 0.3317

The feed is equilibrated at 293 K by H₂ + D₂ = 2HD, H₂ + T₂ = 2HT, and D₂ + T₂ = 2DT.

Table 3-5 Controlled and manipulated variables²

Controlled variable	Mole fraction of DT in top product ($y_{DT,1} \sim 2.0 \times 10^{-4}$)
Disturbance	Increase of DT flow rate in feed composition (5%)
Manipulated variable	Flow rate of top product

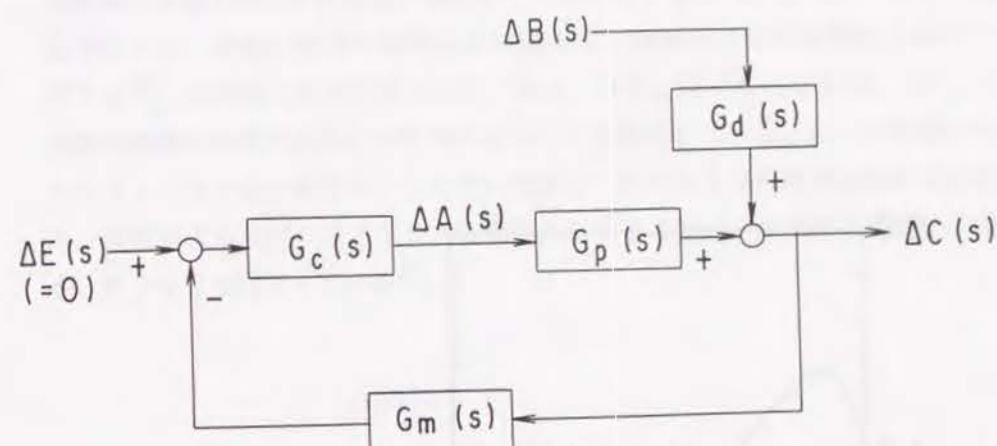
Table 3-6 Upset feed composition for control mode²

H ₂	1.368×10^{-4}
HD	1.048×10^{-2}
HT	9.248×10^{-3}
D ₂	0.2240
DT	0.5074
T ₂	0.2488

The feed is not equilibrated.

蒸留塔の動特性解析の基礎式は(1.8)式で与えられる。(1.8)式の連立常微分方程式は、改良オイラー法で解くことができる²⁷。

今、Fig. 3-8に示す制御系に対し、(1.8)式により、蒸留塔の操作因子(塔頂流量)のステップ変化に対する制御因子(塔頂流中のDT濃度)の応答曲線を計算すれば、その応答曲線から系の伝達関数を決定することができる。さらに決定された伝達関数から、適切なPI制御系のパラメータを決定することができる。Fig. 3-9は、分析に起因するむだ時間がない場合の、比例感度に対応する許容できる最大の積分時間を示したものである。ただし、塔頂でのDTのモル分率の変化量 $\Delta y_{D-T,1}$ を、初期の $y_{D-T,1}$ の1/10以下に制御することを考えている。一方、分析に起因するむだ時間がある場合、むだ時間に対応して許容できる最小の積分時間を決定することができる。Fig. 3-10はその計算結果を示したものである。以上の、むだ時間がない場合の許容できる最大の積分時間及びむだ時間がある場合の許容できる最小の積分時間を求める過程を本章付録2に示した。



- A = Manipulated Variable
- B = Disturbance
- C = Controlled Variable
- E = Reference
- G_c = Controller Transfer Function
- G_d = Disturbance Transfer Function
- G_m = Measurement Transfer Function
- G_p = Process Transfer Function

Figure 3-8 Negative feedback control with PI controller².

3.5.2 測定に要する時間が制御特性に与える影響

付録2に示す様に、分析に起因するむだ時間がない場合、ここで取り上げた深冷蒸留塔の制御系は安定であり、小さな積分時間を設定することが可能である。一方、分析に起因するむだ時間が大きい場合、Fig. 3-10に示すように積分時間を大きくとる必要があり、制御系の安定性は制限を受ける。例えば $\tau = 0.3$ hのとき、Fig. 3-9及びFig. 3-10から、 $\Delta D = -5$ の場合、最小積分時間は ~ 0.2 h 最大積分時間は ~ 0.6 hであり、 $\Delta D = -1$ の場合、最小積分時間は ~ 0.3 h 最大積分時間は ~ 1.3 hである。従って、適切な制御を行なうために、積分時間を0.3~0.6 hの値

に設定する必要があることを読み取れる。同様に、 $\tau = 0.5$ h のとき、Fig. 3-9 及び 3-10 から、積分時間を 0.5~0.6 h に設定すべきであることが認められる。

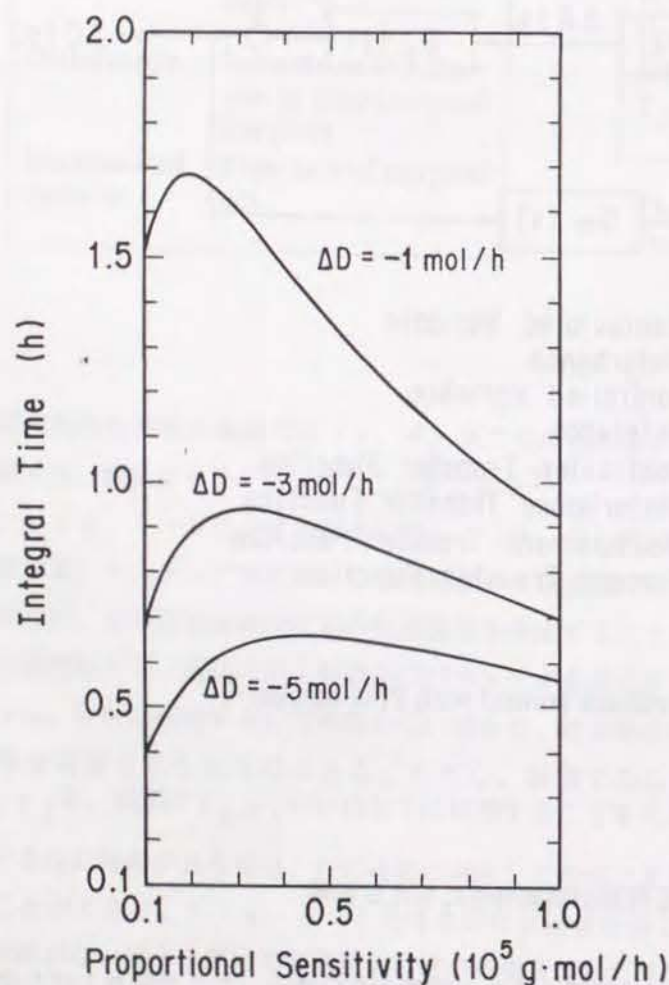


Figure 3-9 Diagram for setting PI controller parameters².

更に、 $\tau > 0.5$ h の場合、許される最大積分時間と最小積分時間両方を満たす適切な積分時間が存在しなくなる場合が生じることとなる。従って、適切な制御を行なうために許される最大の分析時間は、ほぼ 0.5 h (30 分) となる。ガスクロマトグラフによる分析では、分析に時間を要するのに加えて、連続的に組成を得ることができない。木下は²⁸、連続的に組成が得られない場合、分析に要する時間を約 1.5 倍した時間が、実際の制御系伝達関数のむだ時間となることを報告している。以上の考察から、ガスクロマトグラフを分析手段として用いた場合、許される分析時間は約 20 分程度となる。実際著者ら及びロスアラモス研究所の T S T A では、水素同位体 6 分子種の分析を、約 20 分で行なっている²⁹。

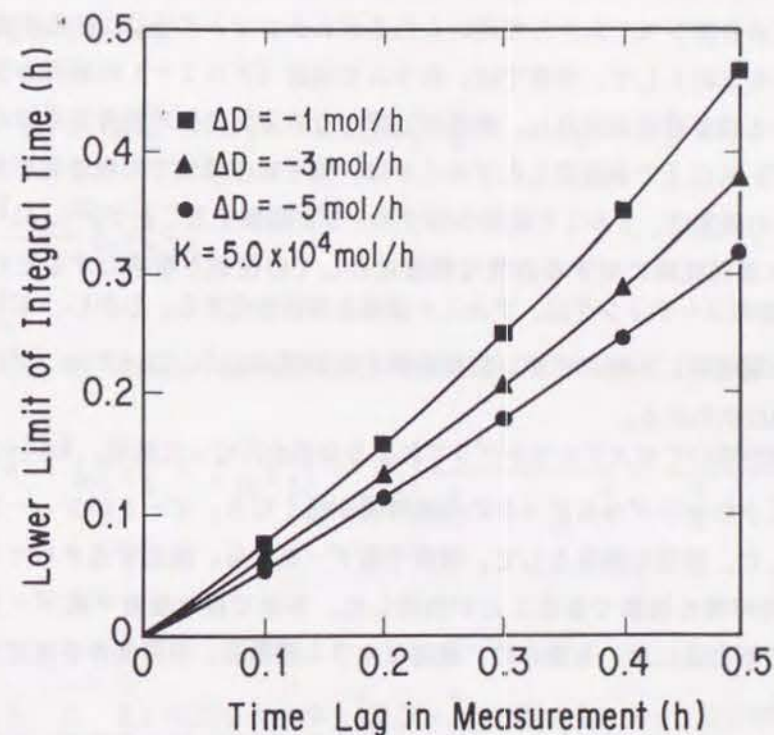


Figure 3-10 Curve of lower limit of integral time plotted against time lag in measurement of controlled variable².

している。制御系の安定性を増すためには、さらにガスクロマトグラフの分析時間の短縮を計ることが必要ではある。しかしながら、上記の木下らの計算結果及び水素同位体の分析を行なったガスクロマトグラフの実験結果は、深冷蒸留塔の制御系分析システムとしてのガスクロマトグラフの有効性を証明するものである。

3・6 結言

深冷蒸留塔の分析システムとして用いられるガスクロマトグラフによる水素同位体分析法の確立を目的として、本章では、カラム充填材（アルミナ）の処理方法と水素同位体に対する吸着特性に注目し、熱処理に伴う水素同位体の吸着等温線の変化を測定した。473 K以上で熱処理したアルミナは、低平衡圧領域での吸着量が飛躍的に増大する。この現象は、アルミナ表面のOHグループが脱離することで O^{2-} 、 Al^{3+} イオンが出現し、水素同位体に対する活性な吸着点としての役割りを果たすことに帰する。 $MnCl_2$ による表面コーティングは、アルミナ表面を非活性化する。しかし、473 K以上で熱処理する場合は、上記のイオン出現を抑える効果はなく、コーティングによる非活性化の効果は失われる。

この充填材を用いてガスクロマトグラフによる分析を行なった結果、 $MnCl_2$ コーティングにより、クロマトグラムピークの保持時間が短くなり、ピークがシャープになることが判明した。重要な知見として、吸着平衡データから、流出するクロマトグラムピークの保持時間を推算できることが判明した。本章で得た吸着平衡データにより、深冷蒸留塔の制御系に用いる場合の、最適なカラム調整法、分析条件を決定することが可能である。

さらに、ガスクロマトグラフによる分析に要する時間が、深冷蒸留塔の制御系に与える影響を検討した。その結果、分析時間が～20分以内であれば制御系としての機能を果たすことを確認した。ガスクロマトグラフはこの要求を満たし、制御系分析システムとして有用である。

付録1 Vacancy溶液論による吸着平衡式¹⁹

吸着表面での*i*成分の化学ポテンシャルは、

$$\mu_i^s = \mu_i^{os} + RT \ln \gamma_i^s x_i^s + \eta a_i \quad (A. 3. 1)$$

一方、気相では、

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (A. 3. 2)$$

今、vacancy純溶媒のみの吸着平衡を考え、添え字3で表せば、 $x_3^s = x_3 = 1$ 、 $\gamma_3^s = \gamma_3 = 1$ 、 $\eta = 0$ となる。従って、 $\mu_3^{os} = \mu_3^0$ が成り立つ。通常の1成分系（vacancy+吸着質の2成分系）の吸着平衡を考えた場合、気相は、仮想的に極めて希薄なvacancy溶液であると考えられ、

$$\mu_3 = \mu_3^0 = \mu_3^{os} = \mu_3^s - RT \ln \gamma_3^s x_3^s - \eta a_3 = \mu_3^s \quad (A. 3. 3)$$

$$\eta = \frac{-RT}{a_3} \ln \gamma_3^s x_3^s \quad (A. 3. 4)$$

を得る。

(A. 3. 4)式における活量係数を、気液平衡でのWilson式と同様に表現すると、

$$\ln \gamma_3^s = - \ln \left[x_3^s + \zeta_{31} x_1^s \right] - x_1^s \left[\frac{\zeta_{13}}{x_1^s + \zeta_{13} x_3^s} - \frac{\zeta_{31}}{x_3^s + \zeta_{31} x_1^s} \right] \quad (A. 3. 5)$$

次に(A. 3. 5)式のモル分率 x_3^s 及び x_1^s を定義する。今、*i*成分の吸着量 n_i^s と吸着材の表面積*A*から、

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A} \quad (A. 3. 6)$$

を定義する。 Γ_i は表面積基準のモル濃度を表す。さらに、吸着質である第1成分の分子配表面積と溶媒であるvacancyの分子配表面積が等しいと考えれば、

$$a_1 = a_3 = \frac{A}{n_{s, \infty}} = a_1^\infty = \frac{1}{\Gamma_1} \quad , \quad (A. 3. 7)$$

であり、

$$\sum_i a_i n_i^s = A \quad , \quad \sum_i a_i \Gamma_i = 1 \quad . \quad (A. 3. 8)$$

が成立する。ここに x_i^s を

$$x_i^s = \frac{\Gamma_i}{\sum_i \Gamma_i} \quad , \quad (A. 3. 9)$$

で定義する。従って、 x_i^s は、

$$x_1^s = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^\infty} = \frac{n_1^s}{n_{s, \infty}} = \theta \quad , \quad (A. 3. 10)$$

$$x_3^s = \frac{\Gamma_3}{\Gamma_1^\infty} = \frac{n_3^s}{n_{s, \infty}} = 1 - \theta \quad , \quad (A. 3. 11)$$

θ は通常被覆率と呼ばれる。Gibbsの気-固系吸着式は³⁰、

$$RT d \ln P = \frac{A}{n_1} d \eta \quad , \quad (A. 3. 12)$$

であるから、(A. 3. 4)、(A. 3. 5)、(A. 3. 10)、(A. 3. 11)式を(A. 3. 12)式に代入して積分すれば、次式を得る。

$$P = \frac{n_{s, \infty}^\theta}{K(1 - \theta)} f(\zeta_{13}, \zeta_{31}, \theta) \quad , \quad (A. 3. 13)$$

$$f(\zeta_{13}, \zeta_{31}, \theta) = \zeta_{13} \left\{ \frac{1 - (1 - \zeta_{31}) \theta}{\zeta_{13} + (1 - \zeta_{13}) \theta} \right\}$$

$$\exp \left\{ \frac{-\zeta_{31} (1 - \zeta_{31}) \theta}{1 - (1 - \zeta_{31}) \theta} - \frac{(1 - \zeta_{13}) \theta}{\zeta_{13} + (1 - \zeta_{13}) \theta} \right\} \quad . \quad (A. 3. 14)$$

また、

$$K = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{n_1^s}{P} \right) \quad , \quad (A. 3. 15)$$

が成り立つことから、Kはヘンリー定数である。

付録2 PI制御系のパラメータ設定法²

木下らは、深冷蒸留塔の操作因子(塔頂流量)のステップ変化に対する制御因子(塔頂流中のDTの濃度)の応答曲線を(1. 8)式によって計算し、系が1次遅れ要素で近似できることを指摘している。従って、Fig. 3-8に示す制御系の1巡伝達関数は、

$$G(s) = \frac{K_p M \left(1 + \frac{1}{T_i s} \right)}{1 + T' s} \quad , \quad (A. 3. 16)$$

である。特性方程式は、

$$T_i T' s^2 + T_i (1 + K_p M) s + K_p M = 0 \quad (\text{A. 3. 17})$$

となる。(A. 3. 17) 式は負の実根及び実部が負である虚根を持つため、系は安定である。系が減衰振動するためには、特性方程式は虚根を持たねばならず、従って、

$$T_i < \frac{4 K_p M T'}{(1 + K_p M)^2} \quad (\text{A. 3. 18})$$

となる。PI 制御系において、比例要素の比例感度は、次式により計算することができる。

$$-\Delta D(t) = K_p \Delta y_{D-T,1} + \frac{K_p}{T_i} \int_0^t \Delta y_{D-T,1}(t) dt \quad (\text{A. 3. 19})$$

$\Delta y_{D-T,1}$ を初期の $y_{D-T,1}$ の 1/10 以下に制御する場合、 K_p は $\sim 5 \times 10^4$ mol/h となる。一方、(A. 3. 18) 式より、得られた K_p の値に対する、許容される最大の積分時間を計算することができる。

分析に要する時間は、制御系のむだ時間となる。むだ時間 τ (h) を導入すれば、(A. 3. 16) 式の伝達関数は以下となる。

$$G(s) = \frac{K_p M \left(1 + \frac{1}{T_i s} \right) \exp(-\tau s)}{(1 + T' s)} \quad (\text{A. 3. 20})$$

特性方程式は、

$$T_i s (1 + T' s) + K_p M (1 + T_i s) \exp(-\tau s) \quad (\text{A. 3. 21})$$

となる。 $s = j \omega_c$ を代入すれば以下の非線形連立方程式を得る。

$$T_{ic} \omega_c + K_p M T_{ic} \omega_c \cos(\tau \omega_c) - K_p M \sin(\tau \omega_c) = 0, \quad (\text{A. 3. 22})$$

$$-T_{ic} T' \omega_c^2 + K_p M T_{ic} \omega_c \cos(\tau \omega_c) + K_p M \sin(\tau \omega_c) = 0, \quad (\text{A. 3. 23})$$

$$\tau \omega_c < \frac{\pi}{2} \quad (\text{A. 3. 24})$$

(A. 3. 22) ~ (A. 3. 24) 式は、 K_p 、 M 、 T' 、 τ が与えられれば、Newton-Raphson 法で解くことができ、許容できる最小の積分時間 T_{ic} を求めることができる。

使用記号

A : 吸着材の表面積 (m^2/g)
 a : ガスクロカラム中の比表面積 (m^2/m^3)
 a_i : i 成分の分子配表面積 (m^2/mol)
 C : 気相の吸着質の濃度 (mol/m^3)
 C_j : j 段目における気相の吸着質の成分の濃度 (mol/m^3)
 C_r : 吸着材内部における吸着質の濃度 (mol/m^3)
 D : 蒸留塔の塔頂流量 (mol/h)
 ΔD : 塔頂流量の変化量 (mol/h)
 D_p : 充填材粒内有効拡散係数 (m^2/s)
 k_g : 気相境膜内物質移動係数 (m/s)
 k_s : 吸着の速度定数 ($1/\text{s}$)
 K : 充填材の吸着平衡におけるヘンリー定数 ($\text{mol}/\text{Pa} \cdot \text{g}$)
 K' : ガスクロマトグラフにおけるヘンリー定数 (m^3/g)
 K_p : 比例要素の比例感度 (mol/h)
 M : 1次遅れ要素の静ゲイン (h/mol)
 N : ガスクロマトグラフの理論段数 (-)
 n_i^s : i 成分の吸着量 (mol/g)
 P : 圧力 (Pa)
 Q : 吸着流束 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
 R : 気体定数 ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$)
 R' : 吸着材の粒子半径 (m)
 T : 温度 (K)
 T' : 1次遅れ系の時定数 (h)
 t : 時間 (s)
 t_{oi} : ガスクロマトグラフのサンプル注入時間 (s)
 t_R : クロマトグラムピークの保持時間 (s)
 $(t_R)_{\text{inert}}$: 非吸着質 (He 等)のクロマトグラム保持時間 (s)
 t_m : クロマトグラムピークの平均滞留時間 (s)
 u : ガスクロマトグラフのキャリアーガス空塔速度 (m/s)
 v : ガスクロマトグラフのキャリアーガス流量 (m^3/s)
 V_G : ガスクロマトグラフ1段あたりの気相のホールドアップ (m^3)

V_S : ガスクロマトグラフ1段あたりの吸着質のホールドアップ (g)
 $y_{DT,1}$: 蒸留塔塔頂におけるDTのモル分率 (-)
 $\Delta y_{DT,1}$: DTのモル分率の変化量 (-)
 z : ガスクロマトグラフの長さ (m)
 γ_i : 気-固系吸着平衡における i 成分の活量係数 (-)
 ε_b : ガスクロマトグラフカラム内における空隙率 (-)
 ε_p : 充填材粒子内における空隙率 (-)
 ζ : 気-固系吸着平衡におけるWilsonパラメータ (-)
 η : 気-固系吸着平衡における表面張力 (J/m^2)
 θ : 吸着材の被覆率 (-)
 μ_i : i 成分の化学ポテンシャル (J/mol)
 ν_1 : 第1次モーメント (s)
 ν_2 : 第2次モーメント (s)
 ρ_p : 充填材粒子密度 (g/m^3)
 τ : 制御系のむだ時間 (h)
 ω : 角周波数 ($1/\text{h}$)

添え字 (上付き)

o : 標準状態、 s : 表面、 ∞ 飽和吸着状態

添え字 (下付き)

c : 極限值、 1 : 吸着質、 3 : vacancy溶液

引用文献

1. T. Uda, K. Okuno, S. O'hira, and Y. Naruse, : J. Fusion Technology, 19, 1651 (1991).
2. M. Kinoshita, J. R. Bartlit, and R. H. Sherman, : Nucl. Technolo./Fusion, 5, 30 (1984).
3. H. A. Smith, and P. P. Hunt, : J. Phys. Chem., 64, 383 (1960).
4. W. R. Moore and H. R. Ward, : J. Phys. Chem., 64, 832 (1960).
5. P. P. Hunt, and H. A. Smith, : J. Phys. Chem., 65, 87 (1961).
6. J. King, Jr., : J. Phys. Chm., 67, 1397 (1963).
7. E. H. Carter, Jr. and H. A. Smith, : J. Phys. Chem., 67, 1512 (1963).
8. M. Z. Gersh, : Anal. Chem., 37, 1786 (1965).
9. C. Genty and R. Schott, : Anal. Chem., 42, 7 (1970).
10. P. Urk and L. Linder, : Int. J. Appl. Radiat. Isot., 23, (239) 1972).
11. M. L. Conti and M. Lesimple, : J. Chromatogr., 29, 239 (1972).
12. K. Fujita and T. Kwan, : Bunseki Kagaku, 12, 15 (1963).
13. W. S. Millman, F. H. Van Cauwelart and W. Keith Hall, : J. Phys. Chem., 83, 2764 (1979).
14. W. J. Moore, : "ムーア物理化学(下)", 東京化学同人, 1976, ; p. 501.
15. S. Kamei, : "化学機械の理論と計算", 産業図書, 1977 ; p. 261.
16. J. B. Peri, : J. Phys. Chem., 69, 211 (1965).
17. J. M. Bather and R. A. C. Gray, : J. Chromatogr., 156, 21 (1978).
18. S. Suwanayuen and R. P. Dannaer, : AIChE J., 26, 68 (1980).
19. S. Kamei, : "化学機械の理論と計算", 産業図書, 1977 ; p. 264.
20. R. B. Stewart and H. M. Roder, : "Technology and Use of Liquid Hydrogen", Pergamon, New York, 1964, Ch. 11 ; p. 379.
21. E. Kucera, : J. Chromatogr., 19, 237 (1965).
22. P. Schneider and J. M. Smith, AIChE J., 25, 592 (1979).
23. Y. W. Wong and F. B. Hill, AIChE J., 25, 592 (1979).
24. K. Hashimoto, : "反応工学", 培風館, 1979 ; p. 173.
25. R. S. Anderson and E. T. White, : Chem. Eng. Sci., 25, 1015 (1970).
26. D. K. Sze, P. A. Finn, J. L. Anderson, J. R. Bartlit and R. H. Sherman, : Fusion Technology, 19, 1601 (1991).
27. M. Kinoshita and Y. Naruse, : J. Nucl. Sci. and Technol., 18, 595 (1981).
28. M. Kinoshita, : JAERI-M 84-160, p. 40 (1984).

29. T. Yamanishi, : Private communication, (1991).

30. W. J. Moore, : "ムーア物理化学(下)", 東京化学同人, 1976, ; p. 494.

4・1 緒言

深冷蒸留塔のシミュレーションには、第1章に記述したようにステージモデルが適しており、このステージモデルの最も重要なパラメータがHETPである。HETPに影響を与える因子としては、塔内蒸気速度、還流比、充填物の種類、大きさ、塔内径、圧力等が考えられる¹。なかでも、充填物の種類・大きさが深冷蒸留塔の分離特性に与える影響については、実験データがなく、明確な選定基準がいまだ確立していない。そのため、米国ロスアラモス研究所における水素同位体分離システムでは、内径の異なる4本の深冷蒸留塔に(1.9~3.8 cm)、すべて同じ充填物を採用している²。ところが、水素同位体を取り扱う深冷蒸留塔は、極低温で運転されるため、断熱のために複雑な構造が必要となり(真空容器内に設置し、更に熱輻射を軽減するために液体窒素槽を周囲に配置する。)充填物の交換等が困難になる。冷媒としてHeガスを使用するために、ガス体であるため熱容量、伝熱係数が小さいことから、凝縮器の熱除去量に限界があり、実験条件も限定される。加えて、可燃性液化ガスである液体水素を取り扱う実験装置であることから、最も厳しい高圧ガス取締法の適用を受け、装置の僅かな改造(充填物の交換も含まれる。)も、変更申請、その承認、変更後の官庁立合い検査の受験と合格という一連の手続きが必要となる³。

上記の理由により、著者は、広範囲の条件で実験が可能な窒素-アルゴン系により、なかでも充填物の種類・大きさの選定基準を明らかにすることを目的に、深冷蒸留塔の分離特性を測定した。従来化学工学の分野で報告されている充填塔の気液接触面積の相関式によれば⁴、液物性のなかで、表面張力が最も大きな影響を持っている。また、MurchのHETPの相関式によれば⁵、液の粘度と密度の比が物性の影響として式に含まれている。窒素-アルゴン系と水素同位体系では、表面張力及び液の粘度と密度の比が似通っており^{6,7}、本実験で得た定性的結論は、水素同位体系へも適用が可能であろう。

実験装置の概念フローシートをFig. 4-1に示した。蒸留塔は、凝縮器、再沸器、充填部よりなり、多重層断熱材で覆い、真空容器内に設置している。冷媒としては、液体窒素を用いる。Fig. 4-2は、蒸留塔の構造を示している。

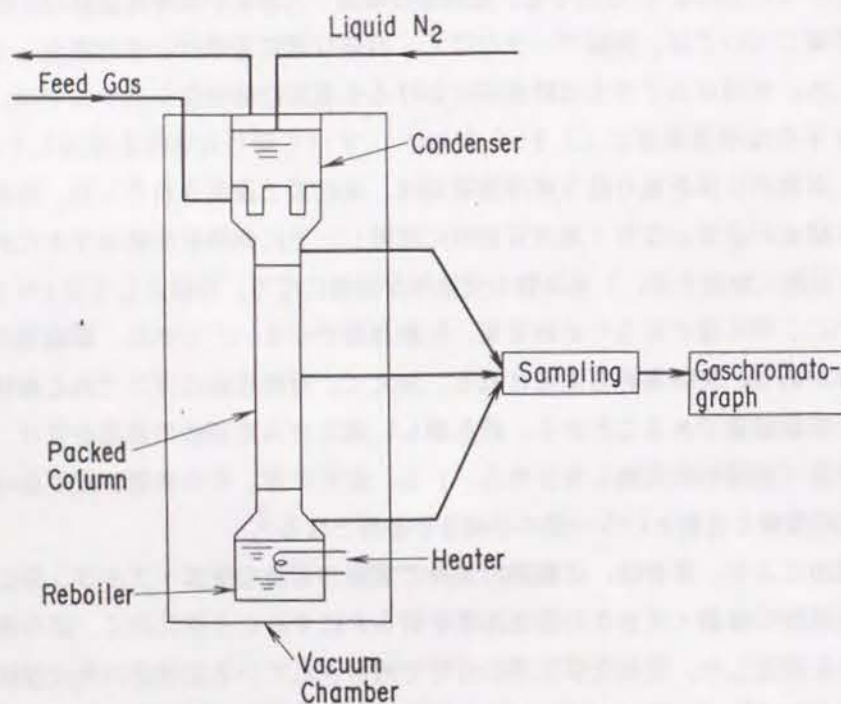


Figure 4-1 Conceptual flow diagram of experimental apparatus.

凝縮器下部及び再沸器上部はフランジ接続構造となっており、充填部を取り替えることが可能となっている。冷媒として液体窒素を使用するため、凝縮器内で凝縮する蒸気との温度差が小さくなる。これを補うために凝縮器の接触面積を大きくしており、蒸留塔全体の容積に比して、凝縮器の容積が大きいことにこの実験装置の特徴がある。水素同位体分離を行なう深冷蒸留塔では、冷媒としてHeガスを使用する。冷媒がガス体で熱容量、伝熱係数が小さいことから、凝縮器の接触面積を大きくする必要があり、凝縮器容積が大きくなる。大きな凝縮器を持っているということも、水素同位体を分離する深冷蒸留塔の一つの重要な特徴を模擬していることになる。

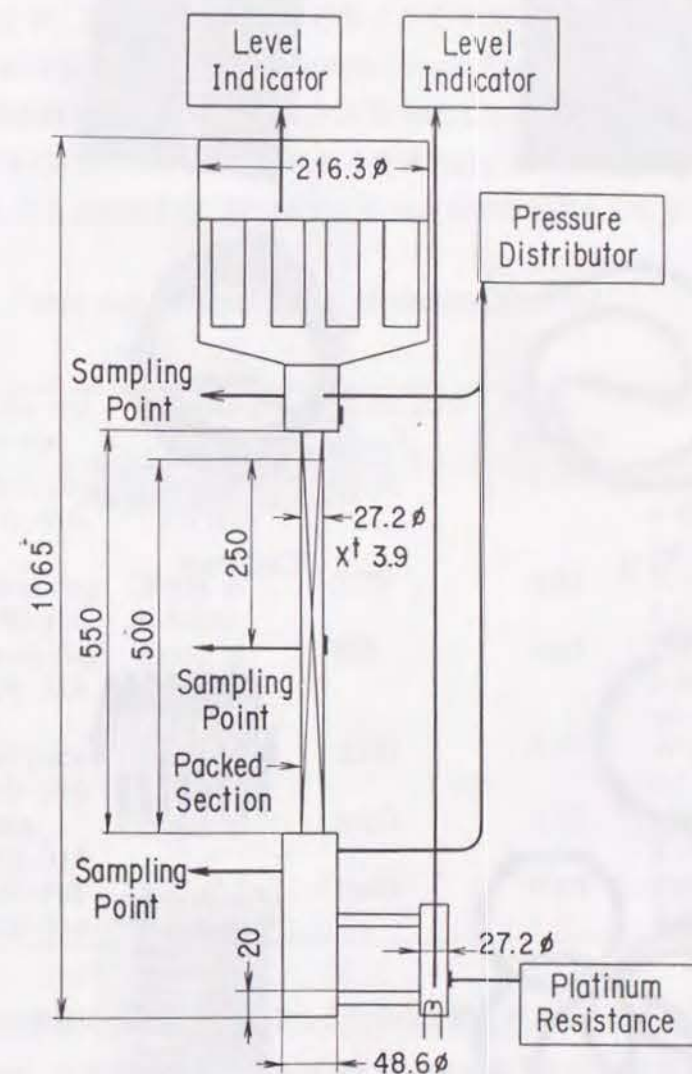


Figure 4-2 Schematic diagram of the distillation column used for experiment.

充填物としては、同位体分離用として開発されたDixon Ring、Coil Pack、Helix、Heli-Pakの4種類を用いた。Fig. 4-3に4種類の充填物の写真を示した。Dixon

RingとCoil Packについては、水平方向及び垂直方向からの写真を示している。Dixon Ringは、ステンレス金網のリボンを円筒状に巻いたものである。Coil Packは、ステン



Figure 4-3 Photograph of packing species.

レス線を円筒形に密に巻いたものである。Helixは、1箇所に切れ目があるステンレス製リングであり、この切れ目があるために、他のリングと絡みやすい構造になっている。Heli-Pakは、ステンレス線をCoil Packに比べて疎に円筒形に巻き、更に楕円形に

平たくした構造になっている。いずれの充填物も、通常蒸留に用いられるラシヒリング等と比較して大きな表面積を持っている。内径1.94 cmの塔と、その約1/6の大きさを持つ上記4種類の充填物の組み合わせで塔の分離特性を測定し、充填物の種類の影響を検討した。更に充填物の大きさおよび塔内径の影響を検討するために、内径0.97 cmの塔及び1.5、3.0、6.0 mm 3種類のDixon Ringも用意し、合計6通りの組み合わせで蒸留実験を行なった。充填高さは50 cmとした。Table 4-1は、以上用いた充填物の仕様を示している。表にある空隙率は、充填物の密度とカラムへの充填量から実測したものであるが、特にDixon Ringの空隙率が大きくなっている。

Table 4-1 Specifications of packing material

Name and material	Dimension	Surface area (m ² /m ³)	Void fraction	Description
Dixon ring SUS-316	1.5 mm ϕ x 1.5 mm	4140	0.90	Wire net coils # 42 (0.102 mm) x 100 mesh
Dixon ring SUS-316	3 mm ϕ x 3 mm	2378	0.92	Wire net coils # 42 x 100 mesh
Dixon ring SUS-316	6 mm ϕ x 6 mm	996	0.95	Wire net coils # 38 (0.152 mm) x 60 mesh
Coil pack SUS-316	3 mm ϕ x 3 mm h	2000	0.83	Wire coils 0.3 mm ϕ
Helix SUS-316	3 mm ϕ	2400	0.82	Metal rings # 30 (0.315 mm)
Heli-Pak SUS-316	1.25x2.5x 2.5 mm	3660	0.80	Flattened helices # 36 (0.2 mm)

カラムの塔底には、充填物を支えるための金網を挿入してある。N₂のみによる予備実験の結果、この金網付近に液が滞留し再沸器に落下しない現象を観測した。この現象は、金網の目を出来るかぎり大きくかつ円錐形にすることで、防ぐことができた。水素同位体は、N₂-Ar系と比較して、表面張力がほぼ同等でありながら、密度は約1/10である(水素同位体の表面張力及び密度は、 $2\sim 6 \times 10^{-3}$ N/m、 $70\sim 250$ kg/m³、一方N₂-Ar系では、 $8\sim 10 \times 10^{-3}$ N/m、 $800\sim 1400$ kg/m³である。^{6,7)}。従って、上記の現象は水素同位体系ではより深刻となることが予想される。

実験手順は以下である。真空容器及び蒸留塔本体を0.1 Pa以下に排気後、冷媒の液体窒素を供給し、N₂を塔内に供給する。液化したN₂は充填部へ落下していく。液は直ちに気化するが、その際に奪う蒸発潜熱により塔内の充填物が冷却されていく。充

填部の冷却が終了後、再沸器が同様の現象により冷却される。蒸留塔全体の冷却が完了後、塔内の N_2 を排気する。次に N_2 -Ar混合ガスを塔に供給する。再沸器に、液化ガスが目標値貯留したならば、再沸器ヒーターを加熱し、蒸留実験を開始する。蒸留開始後、塔頂、中央部、塔底よりサンプルガスを抜き出し、ガスクロマトグラフで組成を分析して、蒸留塔の動特性を測定した。塔の圧力及び温度は、静電容量式圧力計及び白金測温抵抗体で測定した。再沸器の液ホールドアップは、再沸器底部と液上部気相での圧力差を測定して液深を求め、さらに再沸器内の液組成を測定して液密度を求め、その両者から液深を計算した。塔内の蒸気流量は、冷媒を供給しない状態で再沸器ヒーターを加熱し、液量の減少速度を測定することで求めた。

4・3 深冷蒸留塔のシミュレーションモデルの検討

全還流条件下での蒸留塔のHETPを求める方法として、(1)定常状態で導かれる(1.1)～(1.3)式を、逐次段計算で解き、実験結果と最も良く一致する全理論段数を求める方法と、(2)(1.8)式により、初期組成から動特性を計算して定常状態での塔内組成分布を求め、実験結果と一致する全理論段数を求める方法とが考えられる。本章では、動特性も併せて得られることから、(2)の方法をとることとする。Fig. 4-2に示すように、実験装置は大きな凝縮器を持っていることに特徴がある。加えて塔をほぼ液体窒素温度で操作することにより、凝縮器の蒸気ホールドアップが液ホールドアップに比して無視できない値となる。再沸器の液ホールドアップが2～3 molであったのに対し、凝縮器の蒸気ホールドアップは、約0.5 molであった。またより正確なHETPの値を求めるには、 N_2 -Ar系の非理想性も考慮する必要がある。木下は⁸、蒸気ホールドアップ及び系の非理想性を考慮した蒸留塔の動特性シミュレーション手法を報告している。ここでは、木下の報告したシミュレーション手法に基づいて、 N_2 -Ar系の基礎式の導出を行なうことにする。基礎式導出の際に用いた仮定は以下である。

(1) 塔はN段の仮想的な理論段から構成され、第1段目を凝縮器、第N段目を再沸器とする。

(2) 塔は、全還流操作下で、断熱的に操作される。各段における熱収支は考慮しない。

(3) 各段における液及び蒸気ホールドアップのモル量が時間変化せず一定である。今、 N_2 を第1成分とし、格段における物質収支をとれば、

$$H_{V1} \frac{dy_{1,1}}{dt} + H_{L1} \frac{dx_{1,1}}{dt} = V_2 y_{1,2} - L_1 x_{1,1} \quad (4.1)$$

$$H_{Vj} \frac{dy_{1,j}}{dt} + H_{Lj} \frac{dx_{1,j}}{dt} = L_{j-1} x_{1,j-1} + V_{j+1} y_{1,j+1} - L_j x_{1,j} - V_j y_{1,j} \quad (4.2)$$

$$H_{VN} \frac{dy_{1,N}}{dt} + H_{LN} \frac{dx_{1,N}}{dt} = L_{N-1} x_{1,N-1} - V_N y_{1,N} \quad (4.3)$$

$$L_1 = \dots = L_{N-1} \quad , \quad V_2 = \dots = V_N \quad (4.4)$$

気液平衡関係は、

$$y_{1,j} = K_{1,j} x_{1,j} \quad (4.5)$$

であり、よって、

$$\frac{dy_{1,j}}{dt} = K_{1,j} \frac{dx_{1,j}}{dt} + x_{1,j} \frac{dK_{1,j}}{dt} \quad (4.6)$$

を得る。 $x_{1,j} + x_{2,j} = 1$ であることから、 $K_{1,j}$ は $x_{1,j}$ と T_j の関数であり、かつ T_j は $x_{1,j}$ の関数であると考えられる。従って、

$$\frac{dK_{1,j}}{dt} = \left[\frac{\partial K_{1,j}}{\partial T_j} \right] \left[\frac{\partial T_j}{\partial x_{1,j}} \right] \left[\frac{dx_{1,j}}{dt} \right] + \left[\frac{\partial K_{1,j}}{\partial x_{1,j}} \right] \left[\frac{dx_{1,j}}{dt} \right] \quad (4.7)$$

である。さらに以下の関数を定義する。

$$z_j = \sum_{i=1}^2 K_{i,j} x_{i,j} = f(x_{1,j}, T_j) = 1 \quad (4.8)$$

T_j は $x_{1,j}$ の関数であるから、次式を得る。

$$dz_j = \frac{\partial z_j}{\partial x_{1,j}} dx_{1,j} + \left[\frac{\partial z_j}{\partial T_j} \right] \left[\frac{\partial T_j}{\partial x_{1,j}} \right] dx_{1,j} \quad (4.9)$$

(4.8)式より、 z_j の全微分はゼロである。

$$dz_j = 0 \quad (4.10)$$

従って、

$$\frac{\partial T_j}{\partial x_{1,j}} = - \frac{\frac{\partial z_j}{\partial x_{1,j}}}{\frac{\partial z_j}{\partial T_j}} \quad (4.11)$$

であり、(4.6)(4.7)(4.11)式を(4.2)式に代入すれば、最終的に次式を得る。

$$\frac{dx_{1,j}}{dt} = \frac{(L_{j-1}x_{1,j-1} + V_{j+1}y_{1,j+1} - L_jx_{1,j} - V_jy_{1,j})}{F_{1,j}(x_{1,j})}$$

$$F_{1,j}(x_{1,j}) = H_{Lj} + H_{Vj}K_{1,j} + H_{Vj}x_{1,j} \frac{\partial K_{1,j}}{\partial x_{1,j}} -$$

$$H_{Vj}x_{1,j} \frac{\left[\frac{\partial K_{1,j}}{\partial T_j} \right] \left[\frac{\partial z_j}{\partial x_{1,j}} \right]}{\frac{\partial z_j}{\partial T_j}} \quad (4.12)$$

第1段目及び第N段目においても、(4.6)(4.7)(4.11)式を(4.1)及び(4.3)式に代入することで同様の式を得る。第2成分Arについても同様の式が得られる。

$$\frac{dx_{2,j}}{dt} = \frac{(L_{j-1}x_{2,j-1} + V_{j+1}y_{2,j+1} - L_jx_{2,j} - V_jy_{2,j})}{F_{2,j}(x_{1,j})}$$

$$F_{2,j}(x_{1,j}) = H_{Lj} + H_{Vj}K_{2,j} - H_{Vj}x_{2,j} \frac{\partial K_{2,j}}{\partial x_{1,j}} +$$

$$H_{Vj}x_{2,j} \frac{\left[\frac{\partial K_{2,j}}{\partial T_j} \right] \left[\frac{\partial z_j}{\partial x_{1,j}} \right]}{\frac{\partial z_j}{\partial T_j}} \quad (4.13)$$

以上得られた連立常微分方程式を改良オイラー法で解くことで蒸留塔の動特性を計算することができる。

N_2 -Arの気液平衡比は、以下の式で与えられている⁹⁾。

$$K_{1,j} = \exp \left\{ \ln 10 \frac{9.5(1-x_{1,j})^2}{T_j} \right\} \frac{p_{1,j}^*(T_j)}{P_j} \quad (4.14)$$

$$K_{2,j} = \exp \left\{ \ln 10 \frac{9.5x_{1,j}^2}{T_j} \right\} \frac{p_{2,j}^*(T_j)}{P_j} \quad (4.15)$$

純成分の蒸気圧は、

$$\ln p_i^* = a_i + \frac{b_i}{T} + c_i T + d_i \ln T \quad (4.16)$$

で与えられる。(4.16)式の係数の値をTable 4-2に与えた。

Table 4-2 Coefficients in Eq. (4-16) for calculation of vapor pressure

Component	a_i	b_i	c_i	d_i
N_2	55.7313	-1058.65	0.0410878	-7.750
Ar	53.3382	-1170.90	0.0320330	-6.980

動特性実験は、再沸器の液ホールドアップ、Arの初期濃度、塔内蒸気速度、充填物の種類・大きさ、塔内径をパラメータに行なった。内径1.94 cmのカラムについては、10~30 cm/sの蒸気速度範囲で、0.97 cmのカラムでは、18~46 cm/sの蒸気速度下で実験を行なった。Arの初期濃度は、15~50%の範囲で変化させた。再沸器の液ホールドアップと塔全体のホールドアップは、実験値として得ることができる。各部の蒸気ホールドアップは、蒸留塔の形状及び圧力から計算できる。これに加えて、充填部及び凝縮器の液ホールドアップが動特性シミュレーションには必要である。Bartlitらは¹⁰、水素同位体系(H-D系)の蒸留実験をHeli-Pak及びEglin (Dixon Ringとほぼ同じ充填物である。)を用いて行ない、充填部の液ホールドアップを約15%と報告している。Wilkesは¹¹、EglinによるH-D系蒸留実験の結果から、約18%の液ホールドアップの値を得ている。両者の報告値には若干の差があるが、蒸留塔の他の部分と比して充填部の液ホールドアップが小さいこと、そのため計算結果に対する影響は十分に小さいことから、Bartlitらによる報告値15%をここでは用いることとする。

Table 4-3は以下で議論する代表的なRunの実験条件及びシミュレーションのための計算条件を示している。

Table 4-3 Experimental and calculational conditions

	Run 1	Run 2*	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
Initial percentage of Ar in liquid phase (%)	36.9	27.7	42.1	34.1	34.4	35.5
Pressure (MPa)	0.142	0.155	0.143	0.147	0.134	0.136
Liquid holdups (mol)						
condenser	0.8	0.8	0.5	0.5	0.7	0.7
stage	0.0705	0.2	0.0705	0.0705	0.022	0.022
reboiler	2.7	2.2	3.6	3.6	3.5	2.6
Vapor holdups (mol)						
condenser	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
stage	0.002	0.02	0.002	0.002	0.0005	0.0005
reboiler	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Number of total theoretical stages	11	3	11	11	11	11
Vapor velocity (cm/s)	27	25	10	15	35	33
Packings	Dixon Ring	--	Dixon Ring	Coil Pack	Dixon Ring	Dixon Ring
Size of packings (mm)	3.0	--	3.0	3.0	3.0	1.5
Inner diameter of column (cm)	1.94	1.94	1.94	1.94	0.97	0.97

* The column is vacant.

再沸器の液量は、再沸器底部と上部の気相との圧力差を測定し、液深に換算することで求めることができる。しかしながら、蒸留操作中は、落下する液と沸騰に伴う液面の変動が激しく、高精度で液量を求めることは困難であった。従って、凝縮器の液ホールドアップを以下で求めようとする、

凝縮器の液ホールドアップ = (蒸留開始前の再沸器の液ホールドアップ) -

(蒸留開始後の再沸器の液ホールドアップ) - (充填部容積の15%)

ある程度の誤差を持つほぼ同じ大きさの測定値の加減算となり、精度が著しく低下する。そこで、凝縮器の液ホールドアップを、塔頂での定常状態における実験値と計算値が一致するように決定した。実験値と一致するようにして決定した凝縮器の液ホールドアップの値は、塔内の蒸気速度が一定の場合、ほとんど同じ値となった。従って、上記の方法で決定した凝縮器の液ホールドアップの値は、ほぼ妥当なものと考えられる。

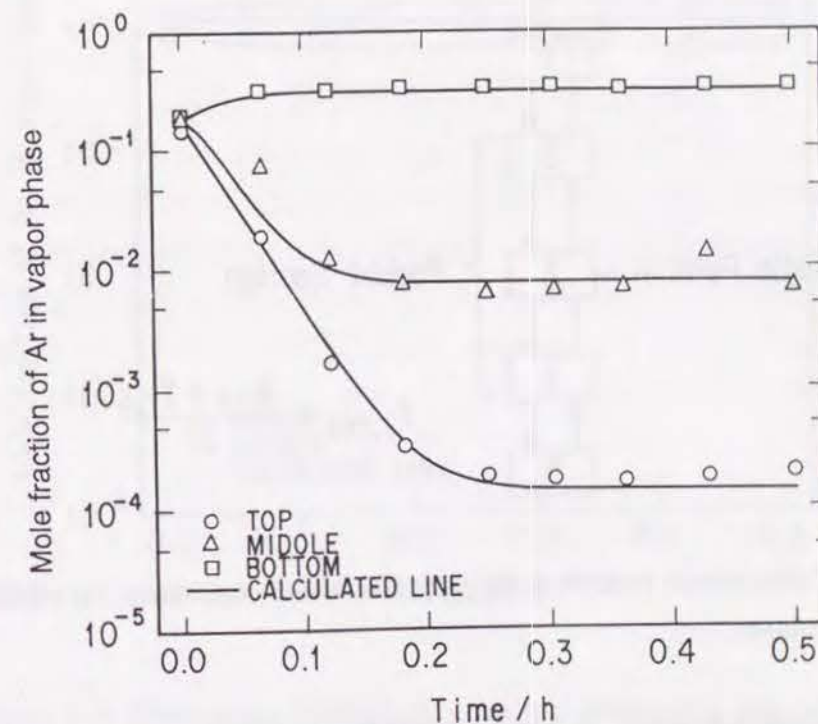


Figure 4-4 Comparison between experimental observation and calculated curves for Run 1.

Fig. 4-4は、Table 4-3に示すRun 1について、実験値と計算値の比較を行なったものである。定常状態での値及び動特性いずれも、3本の計算線は良い一致を示しており、シミュレーションが、塔の挙動を高い精度で表現しうることが判明した。Fig. 4-5は、塔中央部での*i*成分の組成を決定する方法を示している。

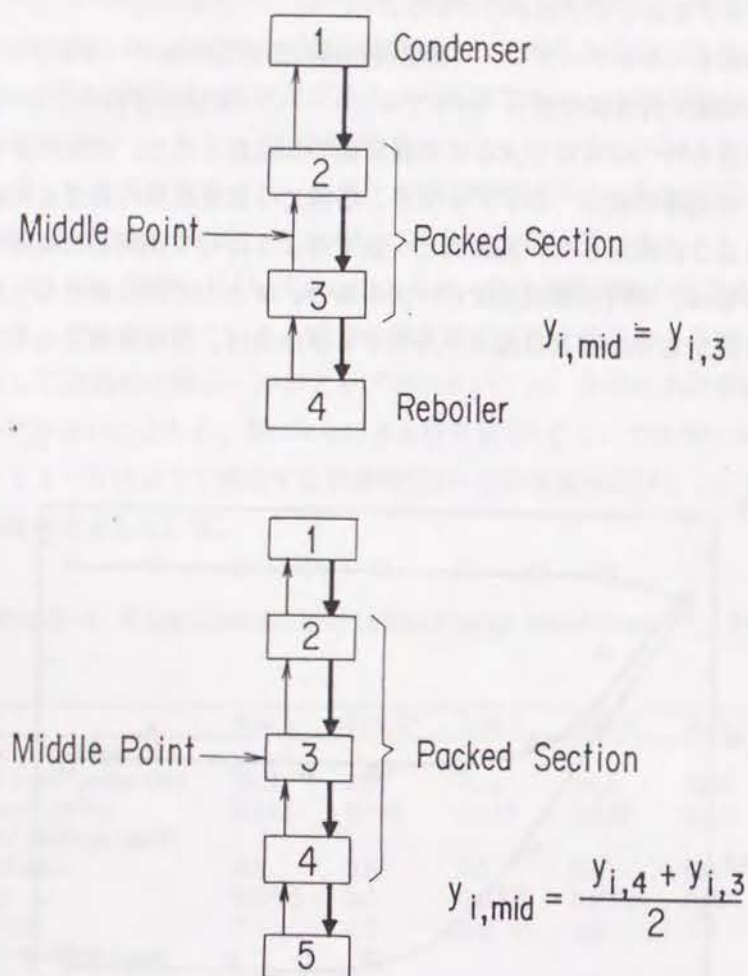


Figure 4-5 Calculational procedure for mole fraction of component *i* at middle of the column.

塔が偶数の理論段数を持つ場合、中央部での蒸気相のモル分率は、

$$y_{i,mid} = y_{i,N/2+1} \quad (4.17)$$

となる。塔が奇数の理論段数を持つ場合は、中央部での蒸気相のモル分率を算術平均で求めた。

$$y_{i,mid} = \frac{(y_{i,(N+1)/2} + y_{i,(N+1)/2+1})}{2} \quad (4.18)$$

塔頂及び塔底での実験値のみならず塔中央部での実験値と計算値が一致することは、塔上部及び下部でのHETPを定義した場合、同じ値を得ることを意味する。塔内のHETPが均一であるという実験結果もまた、ステージモデルによる深冷蒸留塔の解析が有効であることを指示するものである。例えば、実際の蒸留塔のフィード位置を決定する場合、フィード段にHETPをかけることで容易に決定することができる。

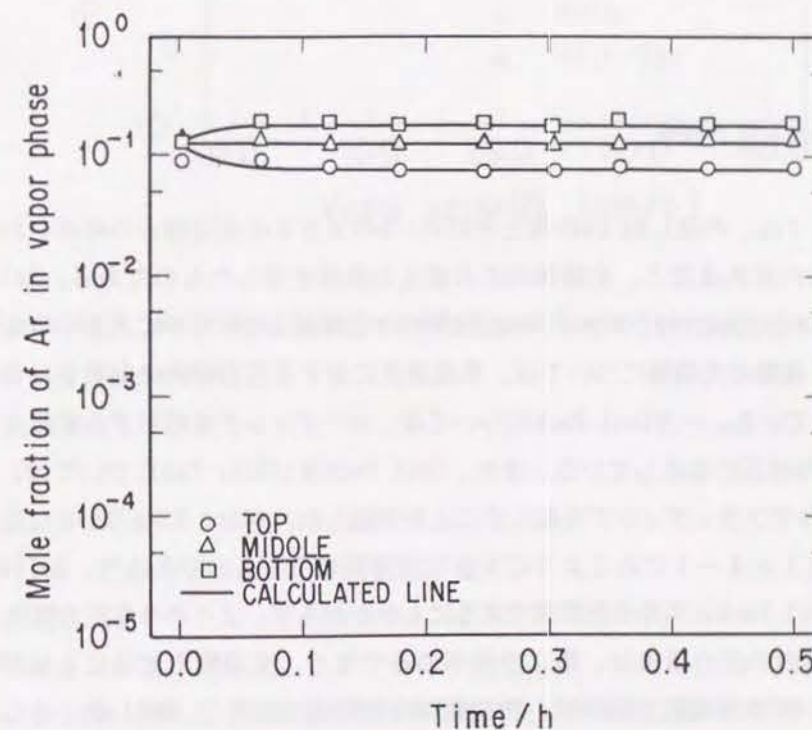


Figure 4-6 Comparison between experimental observation and calculated curves for Run 2. The column is vacant.

Fig. 4-6は、充填物を取り除いた場合の実験結果 (Run 2) を示しており、充填物の存在が、蒸留塔の分離性能に大きく影響することが明確に認められる。Run 1について、ラウールの法則を適用したシミュレーションを試行したところ、実験値と良く一致したものの、全理論段数は9段となった。非理想性の考慮の有無によって決定されるHETPの値が異なることから、HETPの定量的考察を行なうためには、系の非理想性を解析モデルに考慮しておくことが必要である。

4・4・2 塔内の圧力損失

Fig. 4-7は、内径1.94 cmの塔とその約1/6の大きさの充填物との組み合わせで測定した、塔内蒸気速度と、充填部の圧力損失の関係を示したものである。Heli-PakとCoil Packの圧力損失は、Dixon Ring及びHelixと比較して明らかに大きくなっている。後者の2種類の充填物については、蒸気速度に対する圧力損失の対数値はほぼ直線関係を与えている。一方Coil Packについては、ローディングを暗示する変曲点が、蒸気速度16 cm/s付近に存在している。また、Coil Pack及びHeli-Pakについては、蒸気速度が25 cm/sでフラッディングを起こすことを確認した。Dixon Ringの小さな圧力損失は、Table 4-1にあるように大きな空隙率によるものであろう。Helixは、Heli-Pak及びCoil Packと同等の空隙率であるにもかかわらず、より小さな圧力損失を与えている。塔内の圧力損失は、単に空隙率のみでなく、充填物の形状にも依存する¹²。Coil Packの大きな圧力損失は、密に巻かれた形状に起因し、Helixの小さな圧力損失は、その簡単な形状によるものと考えられる。

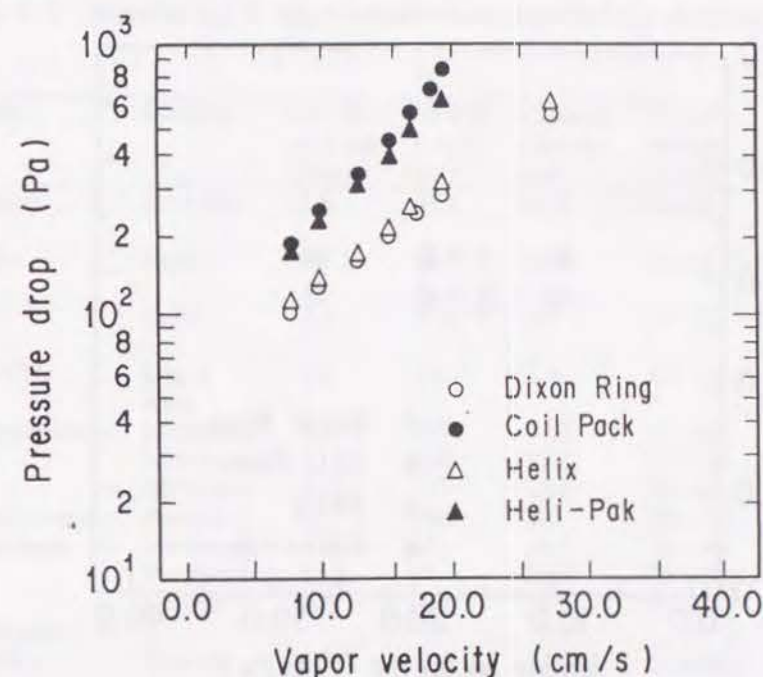


Figure 4-7 Relationship between pressure drop across the column and vapor velocity.

4・4・3 HETPに対する塔内蒸気速度及び充填物の種類の影響

実験で変化させたパラメータのうち、Arの初期濃度及び再沸器の液ホールドアップ量は、HETPに対し影響を与えなかった。Fig. 4-8は、内径1.94 cmのカラムとその約1/6の大きさを持つ充填物の組み合わせで測定したHETPの値を、蒸気速度をパラメータにプロットしたものである。Dixon Ring及びCoil PackのHETPは

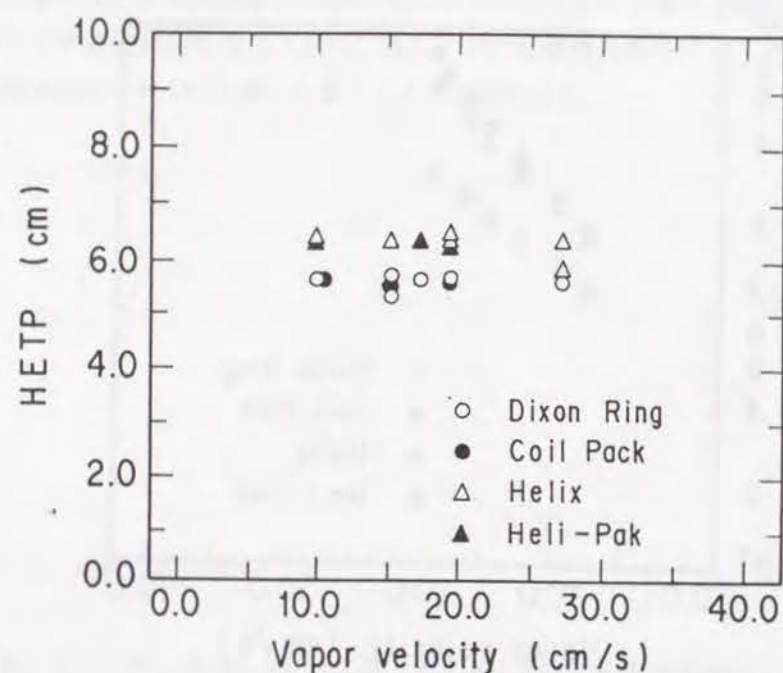


Figure 4-8 Effect of packing species on the HETP.

5.5 cmであり、一方、HelixとHeli-Pakに間しては、約6 cmである。前者の2種類の充填物が、より高い分離性能を与えている。

図から認められるもう一つの重要な結果として、充填物の種類にかかわらず、HETPは蒸気速度に依存していない。塔内径及び充填物が比較的大きな蒸留塔では、HETPが塔内蒸気速度に依存することが知られている。例えば、HETPを推算するMurchの実験式では⁵、HETPは蒸気速度に依存し、かつその依存性は、充填物の種類によって異なっている。HETPが蒸気速度に依存しない現象は、塔内径が小さく特殊な充填物が用いられていることに起因するようである。Table 4-4に現在まで報告されている様々な充填物に対して測定したHETPの値を示した。内径が2 cm以下の塔による実験結果では、HETPが蒸気速度に依存していない。Fisherら¹⁵、Forsytheら¹⁶、Heinlein¹⁷、Ryanは¹⁸、McMahon及びProtruded Packingを用いて、内径5 cm以上の塔によりHETPを測定している。上記充填物は、ラシヒリングあるいは

ベルサドルといった通常よく使われる充填物よりも比較的大きな表面積を持つが、測定されたHETPの値は、蒸気速度とともに増加している。Walishらは¹⁹、内径の

Table 4-4 Summaries of experimental data reported by other workers

System	Packing	Size of packing (mm)	Packed height (cm)	Column diameter (cm)	Vapor velocity (cm/s)	HETP (cm)	Ref.
Hydrogen isotopes	Heli-Pak	1.8	45.7	0.95	5~10	4.5~5.5	2, 10
	Eglin	1.5	45.7	0.95	5~10	4.5~5.5	
	Eglin	3.0	50.0	0.6	2~20	~2*	11, 13
H ₂ O-HTO	Dixon Ring	4.0	100	1.6	17~85	~5*	14
EDC-benzene	McMahon	9.53	168	10.2	27~80	7~9	15
	McMahon	12.25	168	10.2	27~80	9~12	15
	McMahon	6.35	145	15.2	27~56	3.8~6.4	16
n-heptane-methylcyclohexane	Protruded	6.1	296	5.1	20~40	4~7	17
	Protruded	6.1	85	30.5	20~40	5~8	18
	Protruded	12.2	91	30.5	20~60	9~12	18
Me-cyclohexane-trimethylpentane	Helices	3.2	914	5.0	8~40	5~9	19
	Helices	4.8	180	1.9	8~100	~7*	19
	Helices	4.8	180	2.9	8~100	~7*	19

* The value was almost constant and independent of the vapor velocity.

異なる数種類の塔により、有機溶媒系の蒸留実験を行なっている。その結果、内径5 cmの塔についてはHETPは蒸気速度と共に増加し、一方内径2.9 cmの以下の塔ではその傾向は認められなかった。HETPが蒸気速度に対して一定であるという実験結果は、内径約~3 cm以下の塔において成立するようである。

もし、蒸留塔の高さ方向の混合が無視できるならば、HETPは以下の式で表現できる。

$$HETP = \frac{Z}{N-2}, \quad (y_{i,2} - y_{i,N}) = \int_0^Z \frac{n_i(V,z) dz}{V} \quad (4.19)$$

物質移動速度 n_i は、 V 及び Z の関数と考えられる。 n_i が蒸気流量に対し比例して増加するならば、HETPは蒸気流量に対し一定であり、さらに圧力の影響を受けなければ、蒸気速度に対し一定となる。内径の小さい塔では(~3 cm)、この関係が成立していると考えられる。一方内径の比較的大きい塔では、凝縮器から落下する液を均

一に分散することが困難であり、また、塔内でバイパス流、チャネリング等が生じやいことも予想できる。結果として物質移動流束は蒸気速度に比例して増加せず、HETPは蒸気速度に対し一定とならない。

Table 4-4に示されているように、水素同位体系の蒸留実験で、Wilkesは、ほぼ同様の実験条件で（充填物の種類が同じ、充填物の大きさ・塔内径に大きな差がない。）、Bartlitらの測定値よりもかなり小さいHETPの値を得ている。両者の報告には実験条件並びに解析条件が明確ではなく、ここで結論を導き出すことはできないが、凝縮器の構造等実験装置の特徴の影響のみならず、HETPの決定に用いた解析モデルに一つの要因が存在すると考えられる。先に記述したように、同じ実験結果からでも、系の非理想性の考慮の有無により異なったHETPを得る。HETPは、塔に固有のパラメータではなく、解析モデルによって変化するパラメータであることに注意が必要である。

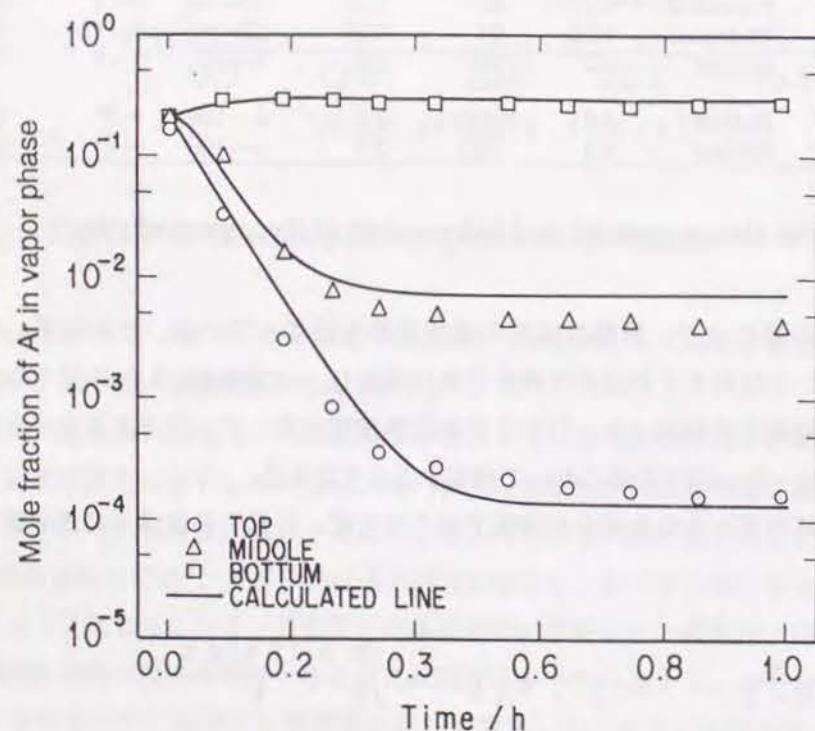


Figure 4-9 Comparison between experimental observation and calculated curves for Run 3. The vapor velocity is decreased to 10 cm/s in comparison with that of Run 1.

Fig. 4-9は、Run 3に関する実験値と計算値の比較を示したものである。塔頂及び塔底の実験値は計算値と良く一致しているが、塔中央部での値に関しては、実験値がより低いAr濃度を与えている。つまり、塔上部での理論段数が少なく、塔上部のHETPが大きいことを示している。Run 1に関する実験値と計算値との比較を示したFig. 4-4では上記現象は認められず、塔上部と下部でのHETPに差は認められなかった。この塔中央部での実験値と計算値の差は、蒸気速度の減少と共にしだいに拡大した。Fig. 4-10は、Coil Packを用いたRun 4における実験値と計算値の比較を示している。Dixon Ringを用いているRun 3よりも大きな蒸気速度下での実験値であるが、塔中央部の計算値との差はより大きくなっている。Table 4-5に、塔中央部でのAr濃度の計算値に対する実験値の比を示した。比の値は、いずれの充填物においても1.0以下であり、蒸気速度とともに減少している。この値が小さくなることは、実験値と計算値の不一致がより大きくなることを意味し、塔上部と下部で定義するHETPの差も大きくなる。蒸気速度の減少すなわち凝縮器から落下する液量の減少は、塔頂近傍での液の分散に影響し、ひいては気液接触面積の低下を招く。充填物を支える金網の目の大きさ及び形状の工夫が、液の滞留を防止するために必要であることを先に記述したが、それでもなお、塔底近傍では比較的液ホールドアップが大きくなっていることが予想できる。この現象は、塔底近傍での気液接触面積の減少を防ぐ効果があると予想できる。このような塔内での液流れの状態が、塔上部と下部で定義できるHETPの差の要因と考えることができる。今、(4.19)式と同様に、塔上部及び下部で定義するHETPを表現すれば、

$$\text{HETP (上部)} = \frac{z}{2(N-2)},$$

$$(y_{i,2} - y_{i,\text{mid}}) = \int_{z/2}^z \frac{n_i(V,z) dz}{V}, \quad (4.20)$$

$$\text{HETP (下部)} = \frac{z}{2(N-2)},$$

$$(y_{i,\text{mid}} - y_{i,N}) = \int_0^{z/2} \frac{n_i(V,z) dz}{V}. \quad (4.21)$$

蒸気速度の減少は、塔上部及び下部両方で、物質移動速度の減少を引き起こすが、塔上部での減少が上記理由からより顕著であり、HETPに差が生じることとなる。Table 4-5から認められるように、塔上部と下部のHETPの差は、蒸気速度

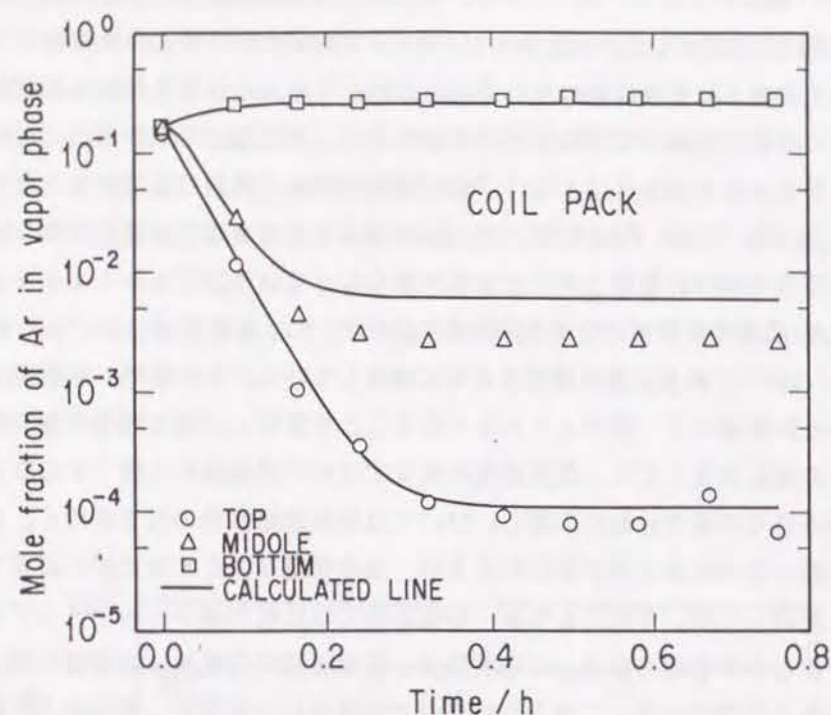


Figure 4-10 Comparison between experimental observation and calculated curves for Run 4. Coil Pack is used.

Table 4-5 Approximate ratio of observed value to calculated value for Ar concentration at middle of column

Packing	Column diameter (cm)	Size of packing (mm)	Vapor velocity (cm/s)					
			10	15	19	27	30	35
Dixon Ring	1.94	3.0	0.6	0.85	1.0	1.0	1.0	--
Coil Pack	1.94	3.0	0.2	0.4	0.4	--	--	--
Helix	1.94	3.0	0.7	0.8	~1.0	1.0	--	--
Heli-Pak	1.94	2.5	0.6	0.7	~1.0	--	--	--
Dixon Ring	1.94	1.5	--	--	0.2	--	0.3	--
Dixon Ring	1.94	6.0	1.0	--	--	--	1.0	--
Dixon Ring	0.97	1.5	--	--	0.2	--	0.4	0.5
Dixon Ring	0.97	3.0	--	--	0.6	--	0.9	1.0
Dixon Ring	0.97	6.0	--	--	--	--	1.0	1.0*

* The vapor velocity is 46 cm/s.

のみならず、充填物の種類にも依存している。特にCoil Packにおいては、その差が顕著である。塔内の液流れの状態は、充填物の形状にも依存している。

本章に記述している N_2 -Ar系の実験では、装置の制約上、プレフラッシングを充分に行なうことができなかった。山本らは¹⁴水系の蒸留実験を行ない、蒸留開始前のプレフラッシング操作によって充填物表面を充分に濡らすことの重要性を指摘している。本実験では、以下の理由により、プレフラッシングと同等の効果が得られていると考えられる。本実験は、始めに塔内に窒素を供給し、液化した窒素で塔全体を冷却するという手順で行なわれた。従って塔全体が冷却されるまでの間、相当量の液体窒素が充填部に滞留し、充填物表面を濡らす効果がある。また、 N_2 -Arの表面張力は水あるいは有機溶媒と比較して1/10程度であり、充填物表面を濡らしやすい性質を持っている。プレフラッシングの影響は、水あるいは有機溶媒系の蒸留操作のときほど顕著ではないであろう。

4・4・4 充填物の大きさおよび塔内径の影響

充填物の大きさ及び塔内径の影響を検討するために、内径1.94 cm、0.97 cmの塔と、1.5、3.0、6.0 mmのDixon Ringを用意し、6通りの組み合わせで蒸留実験をおこなった。塔内の圧力損失は、充填物が大きくなるとともに減少した。0.97 cmのカラムに、1.5 mmのDixon Ringを充填した場合のみ、35 cm/sの蒸気速度で、フラッシング現象を確認した。他の組み合わせでは、フラッシングを起こすことなく蒸留操作が可能であった。

Fig. 4-11は、6通りの塔内径と充填物の大きさとの組み合わせで測定したHETPの値を、蒸気速度に対して示したものである。いずれの組み合わせにおいても、蒸気速度の影響は認められない。また、内径の異なる2つのカラムによる実験結果に、有意な差が認められない。1.5及び3.0 mmのDixon RingについてはHETPはともに5.5 cmであり差がないものの、6.0 mmのDixon Ringからはかなり大きなHETP (8~12 cm)を得た。Table 4-1に示すように、6 mmのDixon Ringは表面積が最も小さく、大きなHETPを得た実験結果と矛盾しない。蒲らは²⁰、 H_2O - H_2O 系の蒸留実験を1.5、3.0、6.0 mmのDixon Ringを用いて行ない、HETPを測定している。

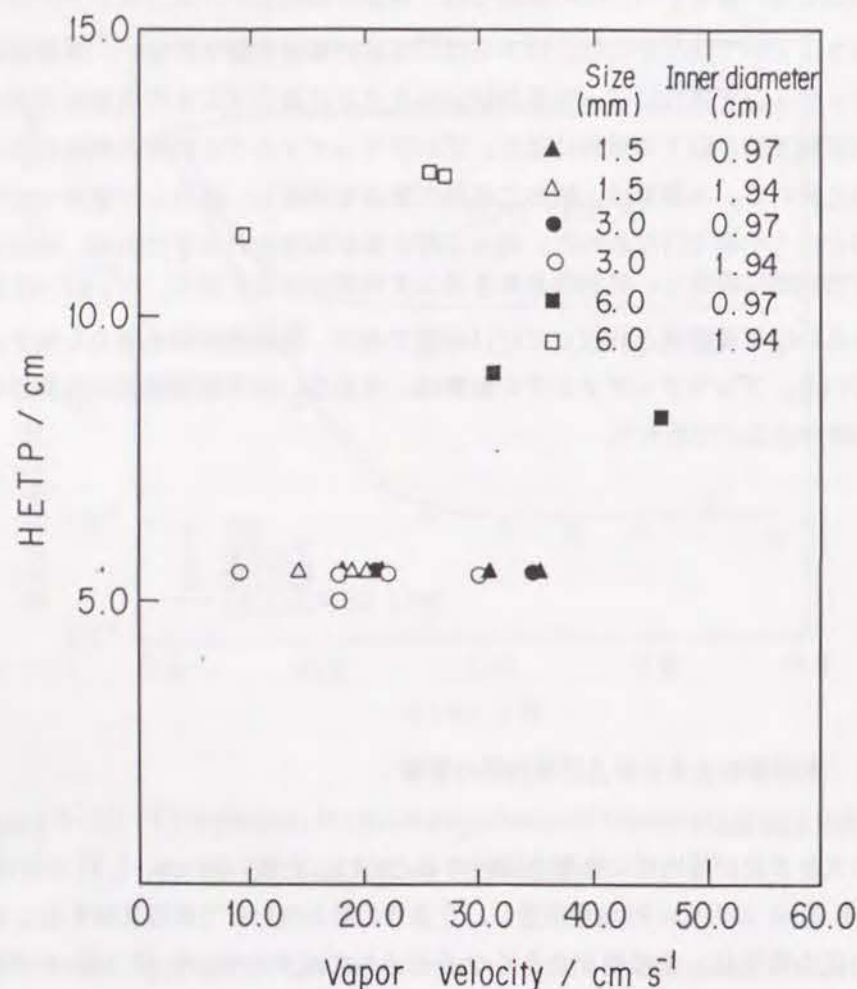


Figure 4-11 Effect of the size of packings and the inner diameter of the column on the HETP.

彼らの報告値は、1.5 mmの場合5~6 cm、3.0 mmの場合8~10 cm、6.0 mmの場合6~7 cmであり、充填物の大きさの影響は明確でない。HETPは塔内の気液接触面積と密接な関係を持ち、その気液接触面積は、充填物の表面積のみではなく、充填物と液との濡れ特性にも依存する。水の表面張力は N_2-Ar 系の約10倍であり、 N_2-Ar 系と比較すれば濡れ特性の悪い液体であるといえよう。従って、充填物の表面積の増加が、必ずしも気液接触面積の増加に直接結びつかなかったことが、充填物の大き

さの影響が明確でなかった原因と考えられる。水素同位体の表面張力は N_2-Ar 系と似通っており、 N_2-Ar での定性的傾向は水素同位体系にも適用可能であろう。

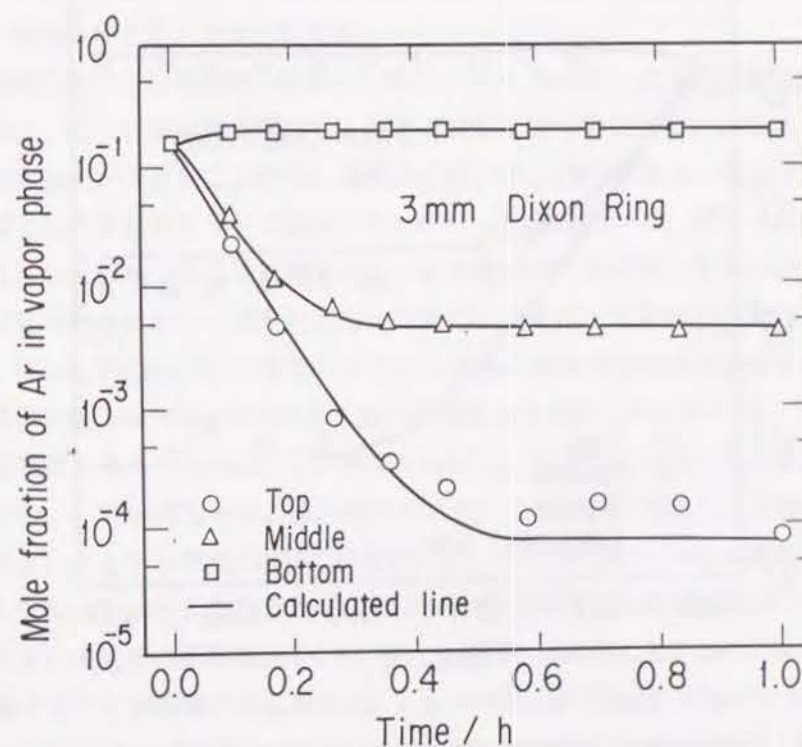


Figure 4-12 Comparison between experimental observation and calculated curves for Run 5. The inner diameter of the column is 0.97 cm.

Fig. 4-12は、内径0.97 cmのカラムに、3.0 mmのDixon Ringを充填した場合の(Run 5)実験値と計算値の比較を示している。3本の計算線は実験値と極めて良く一致する。Fig. 4-13は、1.5 mmのDixon Ringを用いた場合の(Run 6)実験値を示している。Table 4-3にあるように、Run 5とRun 6の実験条件は、充填物の大きさを除いてほとんど同じである。ところが、1.5 mmのDixon Ringによる実験値は、塔中央部の挙動において計算値と一致せず、塔上部と下部でのHETPに差が生じている。先に記述したように、上部と下部でのHETPの差は、塔内蒸気速度、充填物の種類に依存した。加えて、充填物の大きさも、影響を及ぼす因子である。Table 4-5には、内径1.94 cm、0.97 cmの塔と1.5 mm、3.0 mm、6.0 mmのDixon

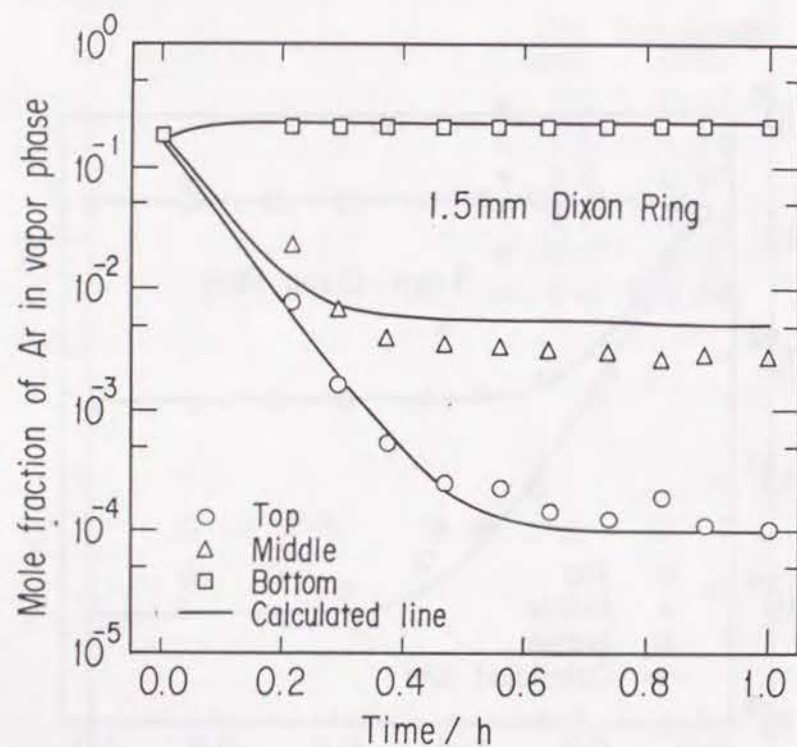


Figure 4-13 Comparison between experimental observation and calculated curves for Run 6. The inner diameter of the column and the size of the packing are 0.97 cm and 1.5 mm, respectively.

Ring 6通りの組み合わせで測定した、塔中央部でのAr濃度の計算値に対する実験値の比を示してある。塔上部と下部のHETPの差は、充填物が小さくなるにつれて大きくなっている。4種類の異なった充填物の比較では、特にCoil Packに関して上部と下部のHETPの差が大きく、密に巻かれた形状が影響していることが判明した。充填物が小さい場合、塔内により密に充填されることとなり、同様の結果を得たと考えられる。塔内径もまた充填状態に影響する因子であり、実際Table 4-5は、なんらかの影響があることを示唆しているが、本実験範囲内では明確な傾向を認めるまでには至らなかった。

適切な充填物の選定を行なうための判断基準は、以下のように要約できる。

- (1) 圧力損失が小さい。
- (2) HETPの値が小さい。
- (3) 塔内のHETPが均一である。

4種類の異なった充填物を比較した場合、Coil Packは、十分な分離性能を要しているものの、(3)の条件を満たしておらず適切な充填物ではない。Heli-Pakは、充填部の圧力損失が大きいことから、選択から除いてよいであろう。他の2種類の充填物の比較では、よりHETPの小さいDixon Ringが優れている。従って、最も適切な充填物はDixon Ringであると結論できる。この結論は、ほぼ同じ大きさの充填物で蒸留塔の分離特性を比較し、導かれたものである。例えば、より小さなHeli-Pakを採用すれば、Dixon Ringについて得たHETPと同様の値を得る可能性がある。しかしながら、塔内の圧力損失はさらに大きくなり、適切な充填物とはならない。

充填物の大きさとしては、6.0 mmのものは高い分離性能を与えることができず適切ではない。1.5 mmのものは、圧力損失が大きいこと、及び塔上部と下部のHETPの差が大きいことからやはり適切ではない。従って、塔内径が1~2 cmのカラムに対しては、3.0 mmのDixon Ringが最適であるというのが著者の最終的な結論である。充填高さの大きい実規模の蒸留塔(~4 m)で、内径~1 cmの塔に3.0 mmのDixon Ringを均一に充填することが困難である場合は、1.5 mmのDixon Ringが候補になることも考えられる。

4. 5 結言

N_2 -Ar系により、水素同位体系では実験が困難な、充填物の種類、大きさ、塔内径が深冷蒸留塔の分離特性に与える影響を検討した。 N_2 -Ar系と水素同位体系では、表面張力、液の粘度と密度の比等、HETPに与える影響が大きいと考えられる物性が似通っている。加えて、本実験で用いた蒸留塔は、液化ガスの蒸留を行なっている、同位体分離用に開発した充填物を使用している、大きな凝縮器を有している等水素同位体を分離する深冷蒸留塔の特徴を模擬している。上記の理由により、 N_2 -Ar系によって得た定性的結論は、水素同位体を取り扱う深冷蒸留塔にも適用可能と考えられる。

一つの技術的知見として、充填物を支える金網付近での液の滞留を避けるために、金網を円錐形にする必要があった。水素同位体の密度は N_2 -Ar系の1/10程度であり、液の滞留の現象がより深刻になりうることから、この知見が有用となる。

ステージモデルによる動特性シミュレーションは実験結果と良い一致を示し、モデルの妥当性を確認した。Dixon Ring、Helix、Heli-Pak、Coil Pack 4種類の異なる充填物を用い、深冷蒸留塔の分離特性に与える影響を検討した。その結果、充填物の種類にかかわらず、塔内蒸気速度に対して、HETPは依存性を示さなかった。この蒸気速度に対するHETPの依存性は、水あるいは有機溶媒等物性が異なる系に対しても、塔内径（ ~ 3 cm）及び充填物が小さい蒸留塔の実験結果に共通して認められた。4種類の充填物に共通した傾向として、塔上部と下部で定義するHETPは、蒸気速度が比較的小さい範囲では一致しなかった。また、蒸気速度の減少と共にその差が拡大することを観測した。凝縮器から落下する液が分散する塔頂付近及び液ホールドアップが大きくなっている塔底付近での液流れの状態が原因していると考えられる。上部と下部のHETPの差は、充填物の形状によっても異なり、液流れの状態は充填物の種類によっても影響を受ける。

HETPが蒸気速度によらず一定であり、比較的大きな蒸気速度範囲では塔内のHETPがほぼ均一であるという実験結果は、ステージモデルによる深冷蒸留塔のシミュレーション手法の有用性を証明するものである。塔内のHETPがほぼ均一であることから、実際の蒸留塔において、フィード位置あるいはサイドカット位置を決定することが容易となる。

4種類の充填物の比較では、Dixon RingとCoil PackがHelixとHeli-Pakより小さなHETPの値を与えた。Dixon Ringは、充填物の圧力損失、塔上部と下部でのHETPの差に関しても望ましい分離特性を示し、4種類の充填物のなかで最も優れている。

充填物の大きさ及び塔内径の影響を、6.0 mm、3.0 mm、1.5 mmのDixon Ringと内径1.94 cm、0.97 cmの塔を用いて検討した結果、塔内径が分離特性に与える明確な影響は認められなかった。6.0 mmのDixon Ringが大きなHETPを与え、他のDixon Ringでは同じ値を得た。塔上部と下部でのHETPの差は、充填物が小さくなるにしたがい拡大した。以上の実験結果により、内径1~2 cmの塔では、3.0 mmのDixon Ringが優れていると結論できる。

使用記号

- H_{Lj} : j段目における液のホールドアップ (mol)
 H_{Vj} : j段目における蒸気のホールドアップ (mol)
 $K_{i,j}$: j段目におけるi成分の気液平衡比 (-)
 L_j : j段目を去る液流量 (mol/h)
 N : 全理論段数 (-)
 n_i : i成分の物質移動速度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^2 / \text{m}^3 \cdot \text{h}$)
 P_j : j段目の圧力 (Pa)
 p_i^* : 純i成分の蒸気圧 (Pa)
 T_j : j段目の温度
 t : 時間 (h)
 V_j : j段目を去る蒸気流量 (mol/h)
 $x_{i,j}$: j段目を去る液流中のi成分のモル分率 (-)
 $y_{i,j}$: j段目を去る蒸気流中のi成分のモル分率 (-)
 $y_{i,\text{mid}}$: 塔中央部における蒸気相中のi成分のモル分率 (-)
 z : 充填高さ (m)

引用文献

1. 化学工学協会, : "化学工学便覧", 丸善, 1978 ; p. 638.
2. J. R. Bartlit, R. H. Sherman, and R. A. Stutz, : Cryogenics, 19, 275 (1979).
3. 山西敏彦, 木下正弘, 吉田浩, : JAERI-M, 85-188 (1985).
4. 化学工学協会, : "化学工学便覧", 丸善, 1978 ; p. 532.
5. D. P. Murch, : Ind. Eng. Chem., 45, 2616 (1953).
6. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnatic Fusion Energy", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550, 1979 ; p.29.
7. C. F. Beaton and G. F. Hewitt, : "Physical Property Data for the Design Engineer", Hewisphere Publishing Corporation, 1988 ; p. 253.
8. M. Kinoshita, : JAERI-M 82-214, (1983).
9. R. E. Latimer, : AIChE J., 3, 75 (1957).
10. J. R. Bartlit, W. H. Denton, and R. H. Sherman, : Proc. 3rd Topical Mtg. on Technol. of Controlled Nuclear Fusion, Santa Fe, NM, May 9-11, 1978.
11. W. R. Wilkes, : CONF-75-0989, p. IV-266 (1976).
12. H. Sawistowski, : Chem. Eng. Sci., 6, 138 (1957).
13. W. R. Wilkes, : MLM-2502, p. 10 (1978).
14. I. Yamamoto and A. Kanagawa, : J. Nucl. Sci. Technol., 16, 147 (1979).
15. A. W. Fisher and R. J. Bowen, : J. Chem. Eng. Prog., 45, 359 (1949).
16. W. L. Forsythe, T. G. Stack, J. E. Wolf, and A. L. Conn, : Ind. Eng. Chem., 39, 714 (1947).
17. A. C. Heinlein, : M. S. thesis, Pennsylvania State College, (1949).
18. J. F. Ryan, : M. S. thesis, Pennsylvania State Colege, (1950).
19. T. J. Walsh, G. H. Sugimura, and T. W. Reynolds, : Ind. Eng. Chem., 45, 2629 (1953).
20. A. Kaba, R. Akai, I. Yamamoto, and A. Kanagawa, : J. Nucl. Sci. Technol., 25, 825 (1988).

5・1 緒言

水素同位体を分離する深冷蒸留塔の実験研究は、第1章に記述したように、Bartlitら^{1,2}、及びWilkes^{3,4}が、その概要を報告しているのにとどまる。両者の報告するHETPの値には不一致が認められるが、実験条件並びに解析条件の詳細が与えられていないため、原因を解明するに至っていない。

HETPに影響を与える諸因子のうち、充填物の種類・大きさに関しては、N₂-Ar系による実験結果から、内径～2 cmの塔に対して3 mmのDixon Ringが優れていることが判明した。N₂-Ar系で得た定性的結論は水素同位体系にも適用可能と考えられることから、水素同位体系においても～2 cmの塔に3 mmのDixon Ringを用いるべきであろう。充填物の種類・大きさに関する情報は、このように得ることができたが、圧力、蒸気速度、還流比、フィード流量等重要な因子に関するHETPの依存性は明確ではない。著者は、上記因子のHETPに対する影響を検討し、水素同位体系における信頼すべき実験データを得ることを目的に、H-D系により深冷蒸留塔の分離特性を測定した。さらに、トリチウムを含むH-D-T系の取り扱いが可能な2本の深冷蒸留塔からなる実験装置を製作し、トリチウムの挙動、2塔カスケードの分離特性を検討した。

トリチウムが他の水素同位体と異なる点は、崩壊熱を持つことにある。今、核融合炉燃料サイクルの水素同位体分離システムとして提案されている、ロスアラモス研究所における4塔カスケード(Fig. 1-4)を考えてみよう。このカスケードにより、(1)トリチウム濃度を環境放出レベルにまで下げて、不純物としてのHを取り除く、(2)中性粒子入射装置用の高純度D₂を得る、(3)核融合炉燃料としての高純度T₂を得るという要求を満たさねばならない。トリチウムの崩壊熱が分離特性に与える影響を検討しなければならないのは、トリチウム濃度が高く、高純度T₂を製品として得るColumn (3)についてである。核融合炉の燃料としてはD-T(およそ～50%～50%)が必要であり、T₂の純度に対する要求は、必ずしも重要度が高くない。一方(1)の要求は、トリチウムの放出を極力抑えるために満たさねばならない条件である(環境放出レベルとして、～10⁻⁷のモル分率にまで濃度を下げる必要がある。)。すなわち、トリチウムの存在する系での研究課題として、微量成分としてのトリチウムの挙動を把握することが本章でのもう一つの目的である。

5・2・1 H-D系分離実験装置

実験装置のフローシートをFig. 5-1に示した。装置は、蒸留塔、ヘリウム冷凍機、ガス循環系から構成されている。蒸留塔の塔頂及び塔底あるいは中央部から抜き出した液及びガスは（液は常温部に引き出されることでただちに気化する。）、メタルベローズポンプで加圧し、同位体平衡器を通して同位体平衡組成とし、水分を除去する常温吸着塔・空気成分を除去する低温吸着塔を通すことで精製し、最後に熱交換器を通して冷却した後、フィードとして蒸留塔に供給する。同位体平衡器は、プラチナ触媒を担持したアルミナを充填したもので常温で操作する。同位体平衡反応及びその平衡定数については2章4節に記述した。常温吸着塔及び低温吸着塔には、モレキュラーシーブ5Aを充填しており、低温吸着塔は液体窒素で冷却する。熱交換器は、2重管式で外管を冷媒ヘリウムガスが流通する。フィードを供給する場合、液化した水素をポンプで移送するよりもガス状態で圧力差により供給する方が操作は簡単である。従って、フィード流が液化しないように熱交換器を設計しており、加えて、水素同位体出口側にヒーターを取り付け水素同位体の液化を防止する構造としている。

蒸留塔は、凝縮器、充填部、再沸器からなり、断熱のために真空容器内に設置している。さらに蒸留塔は、真空容器内で3重に断熱し、伝導及び輻射による熱侵入を防いでいる。1重めとして、蒸留塔外壁を断熱材で覆っている（アルミ箔と極低温でも硬化しない樹脂製の網を交互に重ねた断熱材を使用している。）。2重目として、冷媒ヘリウム配管を巻きつけた銅製の円筒で塔を覆っている。3重目として、銅製の円筒の周囲（側面及び上部）を液体窒素槽で取り囲む構造としている。再沸器底部にはシース型ヒーターを銀鍍づけしてある。凝縮器は、冷媒ヘリウムガスが流通する管をコイル状に巻き、凝縮器内部に納める構造とした。さらに、コイル状の管表面で凝縮した液の落下を助けるために数本のガイドを取り付けた⁵。充填部は、内径1.84 cm高さ50 cmであり、充填物として3 mmのDixon Ringを用いた。このDixon Ringの仕様は、Table 4-1に示してある。フィード配管は充填部の中央に位置している。

ヘリウム冷凍機は、 ~ 16 Kまでのヘリウムガスが供給可能であり、20 Kで50 Wの除熱容量を持つ。供給圧力は2.5 MPaである。冷媒ヘリウムガスは、凝縮器内のコイル管を流通後、2重管式熱交換器の外管を通り、銅製円筒の外部に巻きつけられた管内を通過して冷凍機に循環する。

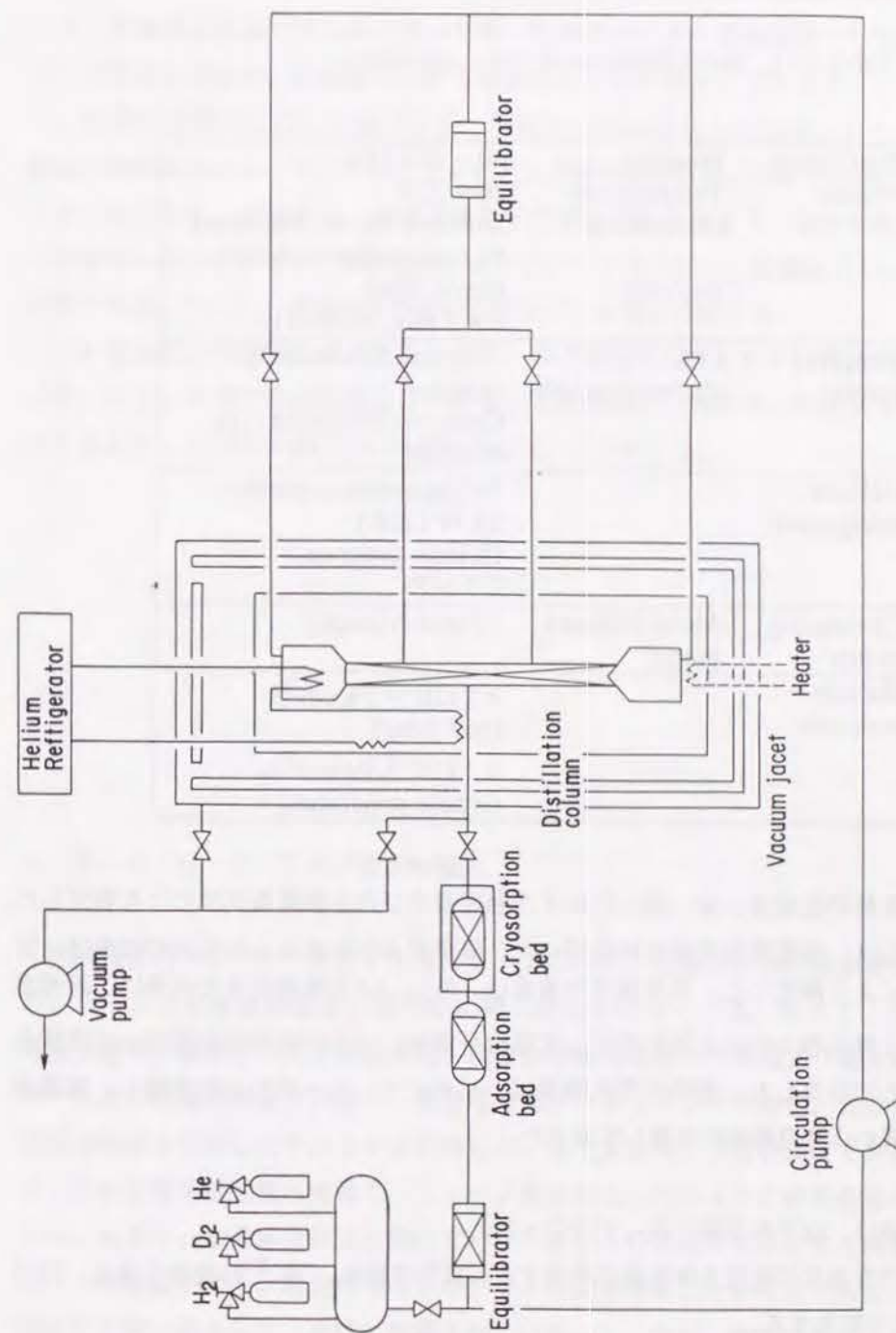


Figure 5-1 Schematic flow diagram of experimental apparatus separating H-D system.

蒸留塔各部から抜き出したサンプルガスは、ガスクロマトグラフにより分析した⁶。
実験装置の概略仕様をTable 5-1に要約している。

Table 5-1 Specifications of main apparatus

Distillation column	Pressure	40~200 kPa
	Temperature	20~25K
	Dimensions	18.4 mm (inner diameter) 50 cm (packed height)
	Packing	Dixon Ring 3 x 3 mm, SUS-316
Sampling system	Gas chromatograph	Thermal conductivity detector
		Catalytic oxidation type detector
Helium refrigerator		Refrigeration capacity 55 W (20K)
		Helium pressure 2.5 MPa
Circulating pump	Metal bellows pump	10 mol/h (max.)
Helium leak rate		$< 1 \times 10^{-3}$ Pa cm ³ /s (one joint)
		$< 1 \times 10^{-1}$ Pa cm ³ /s (whole apparatus)

蒸留塔各部の温度は、金・鉄-クロメル熱電対及び白金測温抵抗体により測定した。圧力測定には、静電容量式圧力計を用いた。蒸留塔より抜き出したガスの流量は、質量流量計により測定した。再沸器内の液量は、N₂-Ar系実験装置と同様に、再沸器底部と液上部気相での圧力差を測定して液深を求め、さらに液組成を測定して密度を求めることで計算した。塔内の蒸気流量は、リボイラーヒータ出力を実測し、再沸器内の液組成から蒸発潜熱を計算して求めた。

蒸留実験は、以下の手順に従って行なった。

- (1) 真空容器及び装置全体を真空排気する。真空容器は、 10^{-4} Pa装置全体は、 10^{-1} Pa程度まで排気する。
- (2) 実験装置内にヘリウムガスを供給し、循環ポンプを起動してガスを循環する。その後ヘリウム冷凍機の運転を開始する。

(3) 装置全体が約20 Kに冷却された後(冷凍機運開始後約8時間で冷却は完了した。)、内部のヘリウムガスを排気し、H₂とD₂の混合ガスを供給する。

(4) 再沸器の液量が所定量となった後、再沸器ヒータを最大出力として、全還流操作下で蒸留を行なう。再沸器ヒータを最大出力とした場合、フラッディング現象が生じ、再沸器液量はしだいに減少する。再沸器内の液がなくなれば、ヒータを止める。以上一連の操作によって、プレフラッディング操作を行なうことができる。

(5) 所定のヒータ出力で、全還流操作下で蒸留実験を行なう。塔が定常に到達したことを幾つかのサンプルを取りガスクロマトグラフで分析して確認後(1~1.5 時間で定常に到達した。)、塔頂及び塔底からサンプルを取り分析する。

(6) 塔頂及び塔底からガスを抜き出し、再び蒸留塔にフィードして戻す操作を開始する。以下、本操作を連続操作と称する。定常到達後、塔頂及び塔底からサンプルガスを抜き出し(定常到達に約4 時間を要した。)分析する。

5・2・2 H-D-T系分離実験装置

実験装置のフローシートをFig. 5-2に示す。装置は2本の蒸留塔から構成され、H-D系分離実験装置と基本的に同じ構成となっている。従って、常温吸着塔、低温吸着塔、循環ポンプ、熱交換器、同位体平衡器がすべて2基ずつ備えられている。H-D系分離実験装置と同様に、吸着塔にはモレキュラーシーブ5Aを、同位体平衡器には白金触媒を担持したアルミナを充填した。熱交換器は、2重管構造である。やはりH-D系分離実験装置と同様に、フィード流が液化しないように熱交換器を設計しており、加えて、水素同位体出口側にヒータを取り付け液化を防止する構造としている。この装置により、最大10 gのトリチウムを使用することが可能である(放射性物質の取り扱い量として、申請・登録されている。)。ただし購入できるトリチウム量は限りがあり、実際に使用した量は1.5 gであった。装置全体の水素同位体インベントリが約25 molであったことから、トリチウム濃度は約1%である。

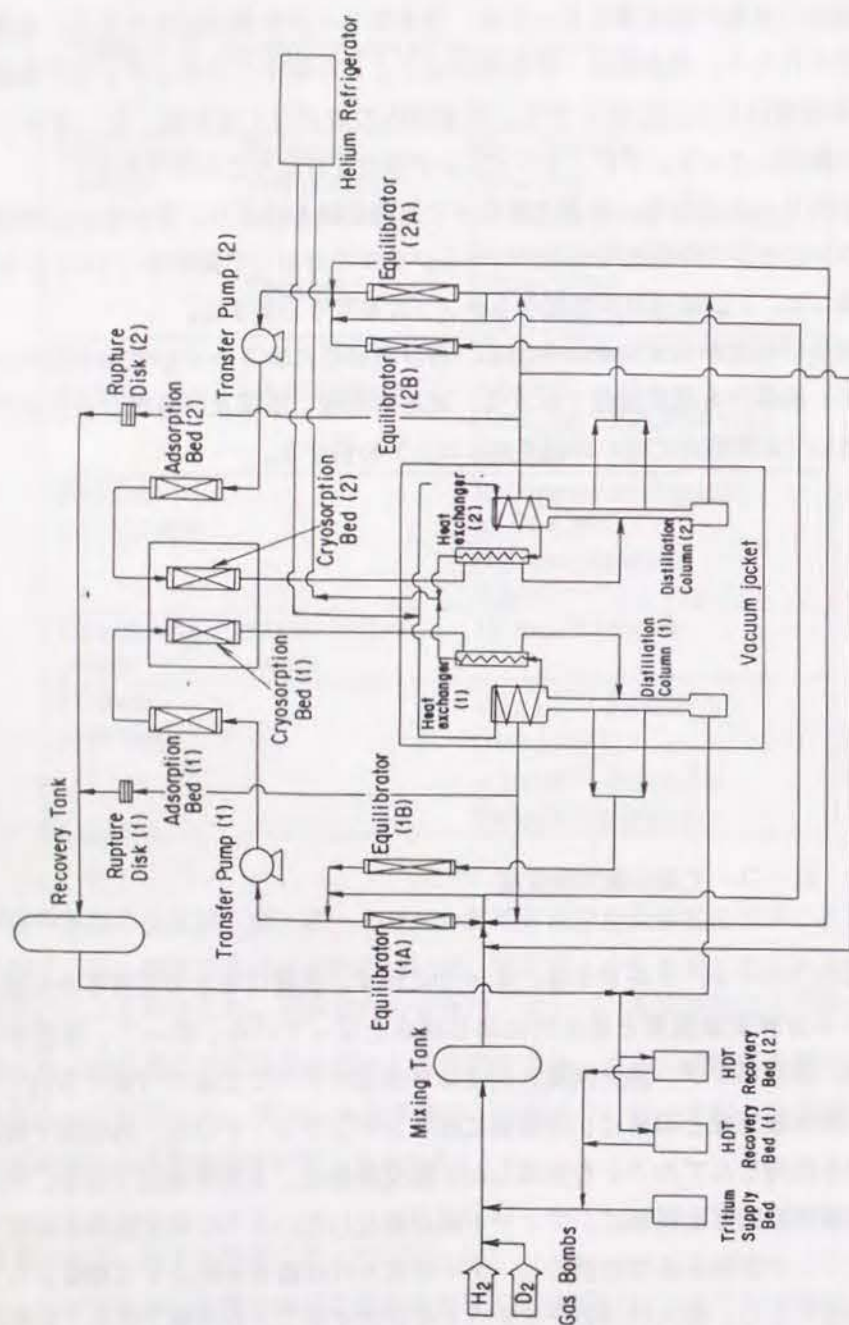


Figure 5-2 Schematic flow diagram of experimental apparatus separating H-D-T system.

H-D系分離実験装置と異なる点は、トリチウムを使うことにより、厳しい機密性が必要であること、機器の材料が制限されることにある。万一のトリチウム漏洩に備えて、Fig. 5-2に示す装置全体がアクリル製のボックス内に納められており、バルブ操作等は、このボックスに取り付けてあるグローブを介して行なう⁷。ボックス内は窒素ガスで満たされ、実験室内より減圧状態に保つことでボックス内雰囲気を外気より減圧に保つことで風向を維持している⁷。深冷蒸留塔では、冷媒喪失事故（冷凍機故障による）の際に、塔内の液体水素がすべて気化し極めて高圧になるおそれがある。H-D系分離実験装置では、配管の1箇所には破裂板を設け、高圧になった際、外に水素を逃がす方式を採用した。H-D-T系分離実験装置では、トリチウムを放出できないために、装置内の水素同位体インベントリを受け入れる逃がしタンクを設置し、破裂板を介してガスが流入する構造とした。材料に有機物を使用している場合、トリチウムと接触すると、処理が困難なトリチウム化有機物を生成する。従って、磁気浮上型ターボ真空ポンプ、メタルベローズ循環ポンプ等、すべてオイルを使用しないものを採用した。バルブもまた、内部が全金属製のものを採用した。装置全体がボックス内に納められているため、特に真空容器内にある蒸留塔に関する保守は容易ではない。そこで、温度センサー、ヒータをすべて2個ずつ塔に設置し、1個が不良となった場合、他のものと配線の変更のみで対応できる構造とした。

Fig. 5-3は、2本の蒸留塔を納めた真空容器内の形状を示したものである。H-D系分離実験装置と同様に、蒸留塔外面を断熱材で覆い、蒸留塔周囲を液体窒素槽で囲む構造となっている。ただし、液体窒素槽からの輻射熱は、真空容器表面からの輻射熱と比較して十分に小さいことから、冷媒ヘリウムで冷却する銅製の円筒で覆う構造を、真空容器のスペースの問題もあって省略した。

Fig. 5-4は、2本の蒸留塔と真空容器上部構造の写真である。H-D系分離実験装置では、冷媒ヘリウム配管をコイル状に巻き凝縮器内に納める構造を採用した。しかしながら、この方式ではコイル管を納めるために凝縮器容積がどうしても大きくなり、実規模蒸留塔には適さない。そこで、H-D-T系分離実験装置では、凝縮器外面にヘリウム配管を巻つけ銀鍍づけする方式を採用した。さらに凝縮器内部には銅製のフィンを挿入し、接触面積を大きくする方法をとった。この方式により凝縮器容積を小さくすることが可能となったが、それでもなお写真が示すように、凝縮器容積は蒸留塔の他の部分と比較して大きくなっている。これは、(1)冷媒がヘリウムガスであるため熱容量、伝熱係数が小さく大きな接触面積を要する、(2)水素同位体の固化を防ぐために、ヘリウムガス温度を下げて凝縮ガスとの温度差を大きくするこ

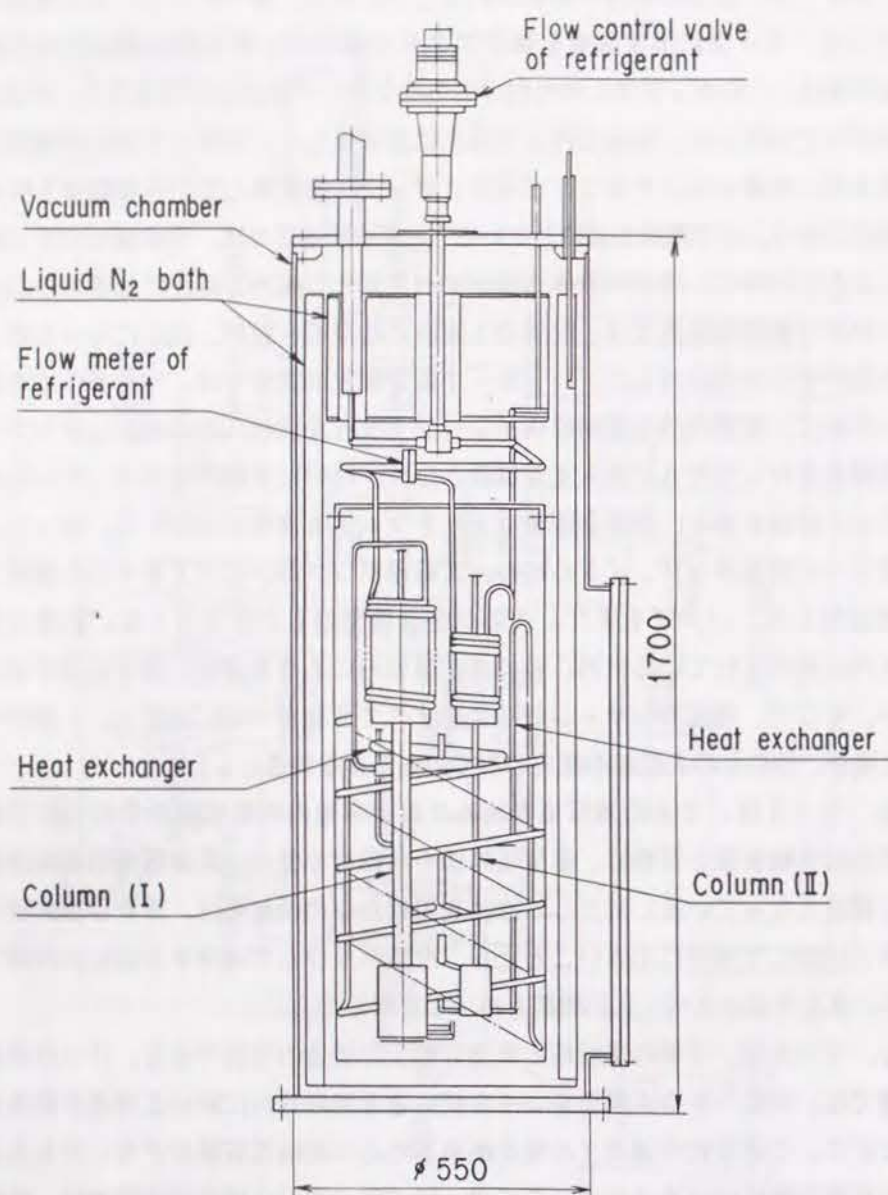


Figure 5-3 Schematic diagram of distillation columns and vacuum chamber of the experimental apparatus separating H-D-T system.

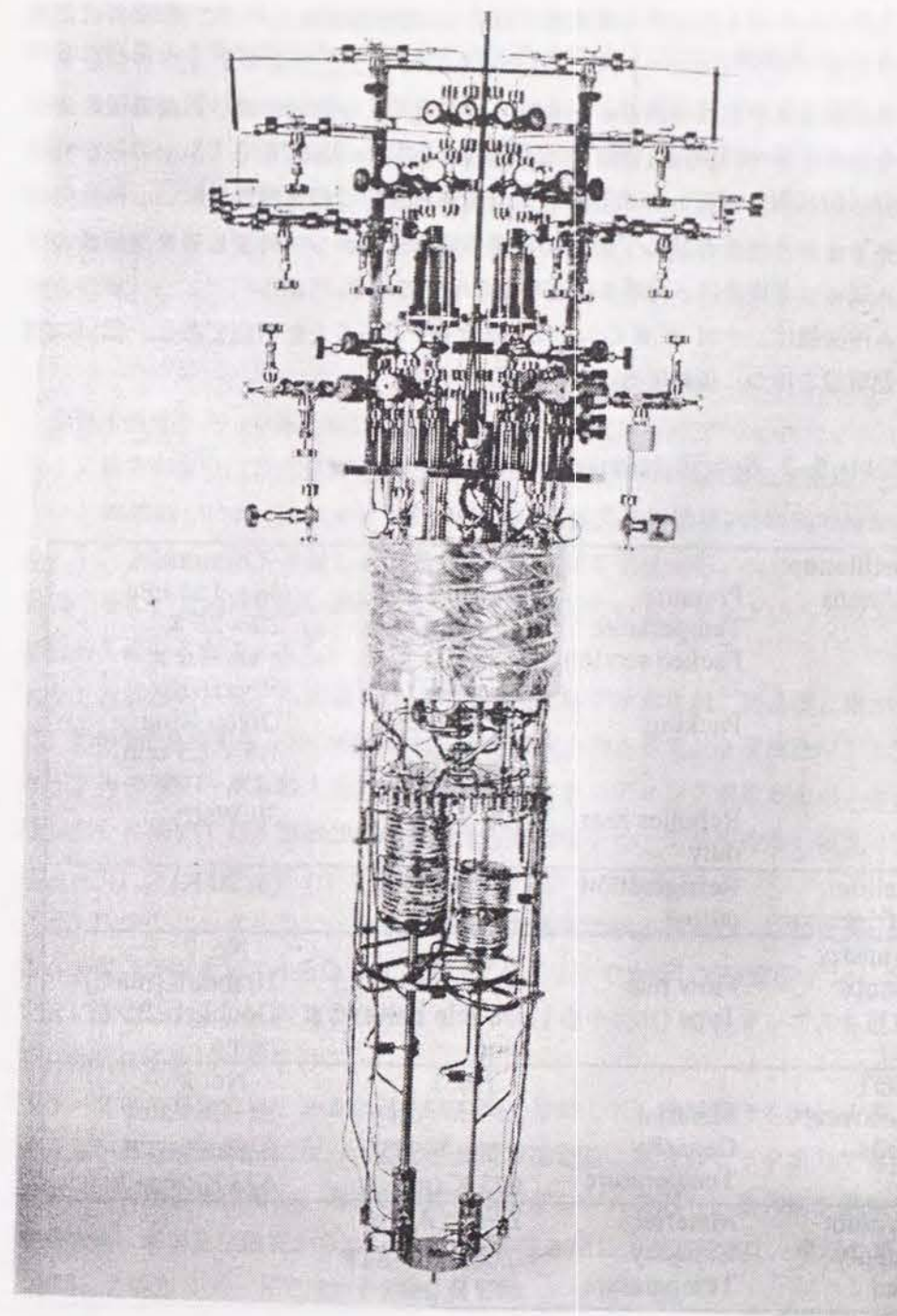


Figure 5-4 Photograph of the H-D-T distillation columns.

とができないことによる。例えば、D₂の3重点は18.7 Kであり、熱交換器内での固化を防ぐためにこれ以上ヘリウム温度を下げるできない。一方、凝縮器内に多く含まれるH₂の標準沸点は20.4 Kであり、ヘリウムガスの温度は両者の範囲内で設定しなければならない。充填部は、Column (1)が内径2 cm、Column (2)が内径1 cmであり、高さは共に50 cmである。用いた充填物は、Column (1)に対して3 mmのDixon Ring、Column (2)に対して1.5 mmのDixon Ringであった。この2種類のDixon Ringの仕様は、Table 4-1に示してある。再沸器底部には、シーす型ヒータを銀鍍づけしてある。フィード位置は、両塔共に充填部の中央である。

ヘリウム冷凍機は、~11 Kまでヘリウム温度を下げる事が可能であり、20 Kで240 Wの除熱容量を持つ。供給圧力は、0.2 MPaである。

Table 5-2 Specifications of principal components

Distillation columns	Pressure	Column 1 48~152 kPa	Column 2 48~152 kPa
	Temperature	20~25 K	20~25 K
	Packed section	2 cm-ID x 50 cm-H	1 cm-ID x 50 cm-H
	Packing	Dixon Ring 3 x 3 mm, SUS-316	Dixon Ring 1.5 x 1.5 mm, SUS-316
	Reboiler heat duty	100 Watts	30 Watts
Helium refrigerator	Refrigeration output	240 Watts 0.2 MPa	(at 20 K)
Transfer pumps	Flow rate Type	No. 1 40 mol/h (max.) Double bellows pump	No. 2 10 mol/h (max.) Double bellows pump
HDT Recovery beds	Material Capacity Temperature	No. 1 Zr-Co Alloy 0.2 m ³ -STP 673 K (max.)	No. 2 Zr-Co Alloy 0.2 m ³ -STP 673 K (max.)
Tritium supply bed	Material Capacity Temperature	Zr-Co Alloy 0.005 m ³ -STP 673 K (max.)	

装置内に供給した水素同位体ガスは、トリチウムを含むために排気することができない。従って、塔内のガスは2基の金属ベッドに金属水素化物として回収する。以後装

置には、この金属ベッドを~400 Kに昇温して水素同位体ガスを供給する⁸。用いた金属はZr-Co合金であり、水素吸蔵量は1基につき0.2 m³である。

蒸留塔各部より抜き出したサンプルガスは、ガスクロマトグラフにより分析した。以上の実験装置の概略仕様をTable 5-2に示した。蒸留塔各部の温度は、白金測温抵抗体により計測した。圧力測定には、静電容量式圧力計を用いた。蒸留塔より抜き出したガスの流量は、質量流量計により測定した。再沸器内の液量は、H-D系分離実験装置と同様に、再沸器底部と液上部気相での圧力差から求まる液深と密度から計算した。塔内の蒸気流量は、リボイラーヒータ出力と液の蒸発潜熱から計算した。

蒸留実験は、H-D系とほぼ同様に、以下の手順に従って行なわれた。

- (1) 真空容器及び装置全体を真空排気し、ヘリウム冷凍機の運転を開始する。
- (2) 凝縮器が約20 Kに冷却された後（冷凍機運転開始後約4時間で冷却は完了した。）、金属ベッドを昇温し、装置に水素同位体を供給する。ヘリウムガスを充填し循環することで冷却しないのは、オイルを使用しない真空ポンプのヘリウム排気速度が極めて遅いことによる⁹。
- (3) 再沸器の液量が所定量となった後（塔全体が冷却され、再沸器に液が溜まるのに、約6時間を要する。）、再沸器ヒータを最大出力として、全還流操作下で蒸留を行なう。再沸器ヒータを最大出力とした場合、フラッディング現象が生じ、再沸器液量はしだいに減少する。再沸器内の液がなくなれば、ヒータを止める。以上一連の操作によって、プレフラッディング操作を行なうことができる。
- (4) 所定のヒータ出力で、全還流操作下で蒸留実験を行なう。塔が定常に到達したことを幾つかのサンプルを取りガスクロマトグラフで分析して確認後（1~1.5時間で定常に到達した。）、塔頂及び塔底（あるいは塔中央部）からサンプルを取り分析する。分析終了後ヒータを切る。
- (5) 2本の塔独立に、あるいは2本の塔を連結して、連続操作を開始する。塔内組成分布がある程度均一になったことを分析で確認後、所定のヒータ出力で蒸留を開始する。この連続操作では、適当な時間間隔でサンプルを取り、動特性を測定した。定常到達後、塔頂及び塔底からサンプルガスを抜き出し（定常到達に、単塔の場合は約4時間、2塔カスケードでは約6時間を要した。）、分析する。

カスケード実験では、Fig. 5-5に示すように2本の塔を連結した。Column (2)のフィードはColumn (1)の塔底から供給される。

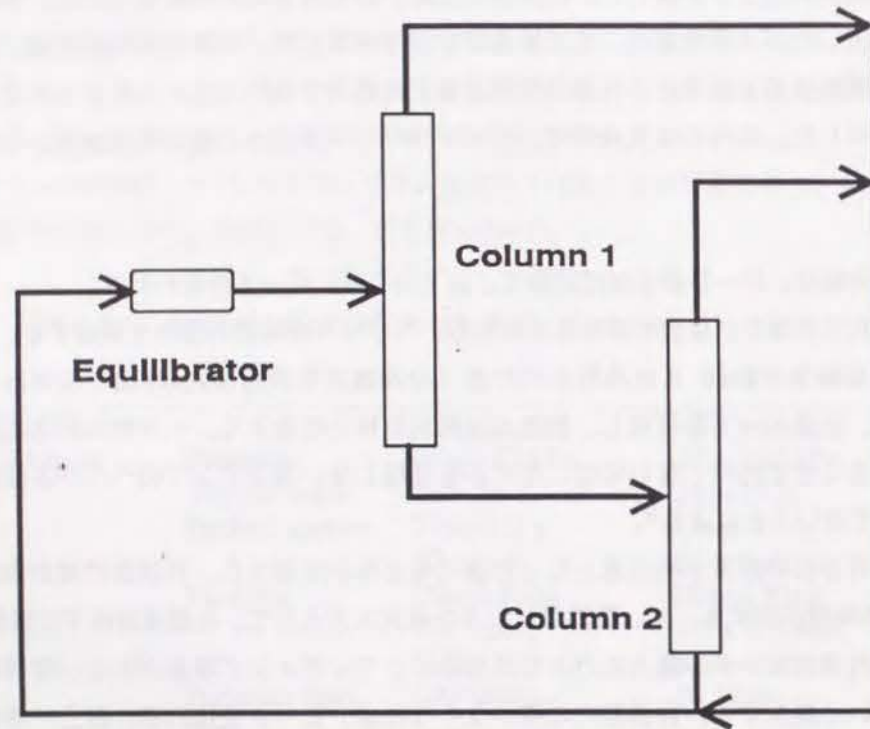


Figure 5-5 Conceptual flow diagram of two column cascade.

第4章で記述したように、HETPを決定する方法としては、(1) 定常状態で導かれる(1. 1)～(1. 4)式を解き、実験結果と最も良く一致する全理論段数を求める方法と、(2) (1. 8)式により、初期組成から動特性を計算して定常状態での塔内組成分布を求め、実験結果と一致する全理論段数を求める方法とが考えられる。木下は¹⁰、水素同位体を分離する深冷蒸留塔の定常シミュレーション(定常状態における塔内組成分布)をステージモデルで行なった結果、系の非理想性及び分子間の蒸発潜熱の差を考慮することで、解析結果に差が生じることを報告している。従って、(2)の方法でHETPを決定するためには、非理想性、熱収支を考慮した厳密な動特性解析を行なう必要がある。水素同位体6分子種の気液平衡は、第2章で記述したように複雑な式で与えられている。従って、水素同位体系の非理想性、さらに熱収支を考慮した厳密な動特性解析を行なうには長い計算時間を要する。そこで、本章では、(1)の方法でHETPを決定することにする。

定常状態において、各段での物質収支及び熱収支をとれば、全還流及び循環操作において、(1. 1)～(1. 4)式を得る。ただし、本実験範囲内ではトリチウム濃度は微量であるため、トリチウムの崩壊熱は無視できるものとした。また、外部からの熱侵入及び除去はなく、フィードはガス状態で供給され、その温度は露点にあると仮定した。従って、(1. 1)～(1. 4)式は、

全還流操作の場合、

$$V_2 y_{i,2} - L_1 x_{i,1} = 0, \quad (5.1)$$

$$L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} - V_j y_{i,j} - L_j x_{i,j} = 0, \\ (j = 2, \dots, N-1), \quad (5.2)$$

$$L_{N-1} x_{i,N-1} - V_N y_{i,N} = 0, \quad (5.3)$$

$$L_1 h_1 - V_2 H_2 = 0, \quad (5.4)$$

$$L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} - L_jh_j - V_jH_j = 0, \quad (j=2, \dots, N-1), \quad (5.5)$$

$$L_{N-1}h_{N-1} - V_NH_N = 0, \quad (5.6)$$

$$y_{i,j} = K_{i,j}x_{i,j}, \quad (5.7)$$

連続操作の場合、

$$\begin{vmatrix} B_{i,1} & C_{i,1} & 0 & \dots\dots \\ A_{i,2} & B_{i,2} & C_{i,2} & \dots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ & A_{i,j} & B_{i,j} & C_{i,j} \\ 0 & \dots\dots\dots & A_{i,N} & B_{i,N} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ \dots\dots\dots \\ x_{i,j} \\ x_{i,N} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D_{i,1} \\ D_{i,2} \\ \dots\dots\dots \\ D_{i,j} \\ D_{i,N} \end{vmatrix} \quad (5.8)$$

ここで、

$$B_{i,1} = -(L_1 + V_1K_{i,1}), \quad C_{i,1} = V_2K_{i,2}, \quad D_{i,j} = 0 \quad (j \neq N_F),$$

$$A_{i,j} = L_{j-1}, \quad B_{i,j} = -(V_j + W_j)K_{i,j} - (L_j + U_j),$$

$$C_{i,j} = V_{j+1}K_{i,j+1}, \quad D_{i,j} = -(V_1y_{i,1} + L_Nx_{i,N}) \quad (j=N_F),$$

$$A_{i,N} = L_{N-1}, \quad B_{i,N} = -V_NK_{i,N} - L_N,$$

である。また、

$$V_2H_2 - L_1h_1 - V_1H_1 = 0, \quad (5.9)$$

$$L_{N_F-1}h_{N_F-1} + V_{N_F+1}H_{N_F+1} + (V_1 + L_N)H_{N_F} - L_{N_F}h_{N_F} - V_{N_F}H_{N_F} = 0, \quad (j = N_F), \quad (5.10)$$

$$L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} - L_jh_j - V_jH_j = 0,$$

$$(j=2, \dots, N-1, j \neq N_F), \quad (5.11)$$

$$L_{N-1}h_{N-1} - L_Nh_N - V_NH_N = 0, \quad (5.12)$$

全還流操作の場合、(5.1)～(5.7)式を逐次段計算¹¹で解くことで塔内組成分布を求めた。連続操作では、(5.7)～(5.12)式をトリダイアゴナル法¹²で解いた。気液平衡比 $K_{i,j}$ は、(2.7)、(2.10)～(2.15)式で計算できる。液及び蒸気のエンタルピーは、(2.50)、(2.51)式に与えられている。計算手順としては、1・2・1節に記述した方法を用いた。

5・3・2 動特性解析

先に記述したように、水素同位体系の非理想性、熱収支を考慮した厳密な動特性解析を行なうには長い計算時間を要する。加えて、動特性解析において重要な蒸留塔各部の液ホールドアップの値を、実験によって正確に求めることが困難であった。蒸留操作中に、再沸器液量が不連続に変化する現象がしばしば認められた。そこで本章では、塔及び塔カスケードの基本的な動特性を得ることを目的に、上記ファクターを考慮しない簡単化モデルを用いることとする。蒸留塔が極低温で操作されること、及び Fig. 5-4 に示すように凝縮器の容積が大きいことより、凝縮器の蒸気ホールドアップを必ずしも無視することはできない。従って、(4.1)式より、凝縮器における基礎式は以下の式で与えることができる。

$$\frac{H_{v1}}{P_1} \frac{dp_{i,1}^*}{dt} + \left[\frac{p_{i,1}^* H_{v1}}{P_1} + H_{L1} \right] \frac{dx_{i,1}}{dt} = V_2y_{i,2} - L_1x_{i,1} - V_1y_{i,1}, \quad (5.13)$$

充填部及び再沸器については蒸気ホールドアップを無視でき、基礎式は、(1. 8) 式により以下で与えられる。

$$H_{LN_F} \frac{dx_{i,N_F}}{dt} = V_{N_F+1} y_{i,N_F+1} + L_{N_F-1} x_{i,N_F-1} - L_{N_F} x_{i,N_F} - V_{N_F} y_{i,N_F} + F_{N_F} z_{i,N_F}, \quad (j = N_F), \quad (5. 14)$$

$$H_{Lj} \frac{dx_{i,j}}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j}, \quad (j = 2 \dots N-1, j \neq N_F), \quad (5. 15)$$

$$H_{LN} \frac{dx_{i,N}}{dt} = L_{N-1} x_{i,N-1} - L_N x_{i,N} - V_N y_{i,N}, \quad (5. 16)$$

$$y_{i,j} = \frac{p_{i,j}^*}{P_j} x_{i,j}, \quad (5. 17)$$

$F_{N_F} z_{i,N_F}$ は、単塔運転の場合、

$$F_{N_F} z_{i,N_F} = V_1 y_{i,1} + L_N x_{i,N}, \quad (5. 18)$$

2塔カスケードの場合、Column (1) 及び Column (2) を上付きの1, 2で表せば、

$$F_{N_F}^1 z_{i,N_F}^1 = V_1^1 y_{i,1}^1 + V_1^2 y_{i,1}^2 + L_N^2 x_{i,N}^2, \quad (5. 19)$$

$$F_{N_F}^2 z_{i,N_F}^2 = L_N^1 x_{i,N}^1, \quad (5. 20)$$

である。以上得た(5. 13)～(5. 20)式を改良Euler法¹³で解くことにより、塔及び塔カスケードの動特性を得ることができる。純成分の蒸気圧は、(2. 14)式で与えられる。

5・4 測定結果及び考察

蒸留実験は、全還流操作では、塔内蒸気速度、圧力、再沸器の液ホールドアップをパラメータに、連続操作では、フィード流量、塔内蒸気速度、還流比をパラメータに行なった。再沸器の液ホールドアップは、蒸留塔の分離特性に影響を持たなかった。

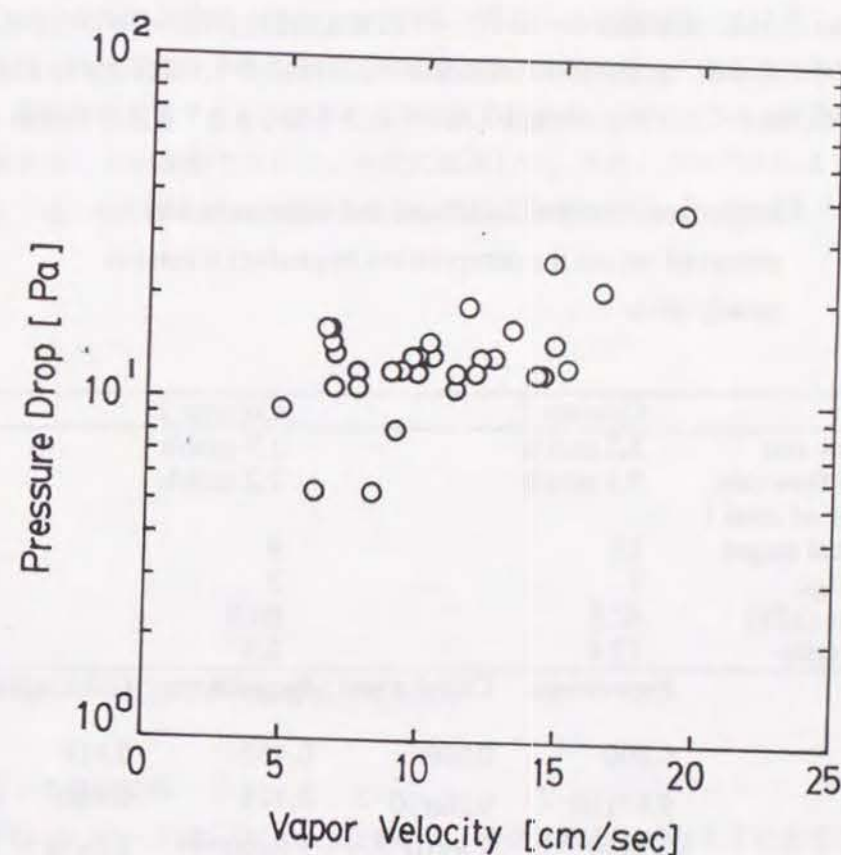


Figure 5-6 Relationship between pressure drop across the column and vapor velocity.

Fig. 5-6は、H-D系分離実験装置で測定した塔内の圧力損失と蒸気速度の関係を示したものである。この装置の蒸留塔を、以降Column cと記す。測定値のバラ付きがかなり大きいものの、圧力損失は蒸気速度に対してゆるやかに増加しており、～25 cm/sの蒸気速度までフラッディング現象は認められなかった。H-D-T系分離実験装置のColumn (1)は、Column cと、内径が僅かに大きいこと、凝縮器の様式が異

なることを除いて同じ構造を持ち、圧力損失に関してもほぼ同様の結果を得た。H-D-T系分離装置のColumn (2)はColumn (1)の約5倍程度の圧力損失を示し、 ~ 27 cm/sの蒸気速度でフラッシングが生じた。以降、H-D-T系分離実験装置の2本の塔を、たんにColumn (1)、Column (2)と記す。N₂-Ar系のデータ (Fig. 4-7)と比較して、Fig. 5-6に示した圧力損失の値そのもののが小さく、蒸気速度に対する増加の度合いも明らかに小さくなっている。圧力損失の値が小さいのは、水素同位体とN₂-Ar系の物性の差に起因するであろう¹⁴。蒸気速度に対する依存性が小さいことは、充填部液ホールドアップの蒸気速度依存性が小さいことを示唆していると考えられる。水素同位体の液密度が小さいために¹⁵、蒸気速度が小さい条件においても、液ホールドアップが減少しないものと予測できる。また、Column (2)

Table 5-3 Comparison between calculated and experimentally observed values for composition in product stream at steady-state

	Column 1		Column 2	
Top flow rate	3.2 mol/h		1.9 mol/h	
Bottom flow rate	9.1 mol/h		7.2 mol/h	
Number of total theoretical stages	15		9	
Feed stage	7		3	
Pressure (kPa)	82.6		80.0	
Reflux ratio	17.4		8.5	
	Experiment	Calculation	Experiment	Calculation
Top				
H ₂	0.900	0.900	0.432	0.418
HD	9.97×10^{-2}	9.08×10^{-2}	0.474	0.460
HT	2.7×10^{-4}	2.8×10^{-4}	5.0×10^{-3}	3.9×10^{-3}
D ₂	--	1.21×10^{-3}	9.43×10^{-2}	0.116
DT	3.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	2.5×10^{-3}	3.2×10^{-3}
T ₂	--	3.6×10^{-8}	2.5×10^{-5}	2.6×10^{-5}
Bottom				
H ₂	1.84×10^{-2}	1.34×10^{-2}	2.12×10^{-2}	2.39×10^{-2}
HD	0.576	0.575	0.394	0.293
HT	1.55×10^{-2}	1.54×10^{-2}	8.1×10^{-3}	8.3×10^{-3}
D ₂	0.378	0.375	0.553	0.543
DT	2.08×10^{-2}	2.07×10^{-2}	3.13×10^{-2}	3.09×10^{-2}
T ₂	3.3×10^{-4}	3.3×10^{-4}	5.1×10^{-4}	5.1×10^{-4}

に関する大きな圧力損失から、充填部液ホールドアップが1.5 mmのDixon Ringを用いることで増加していると考えられる。

Table 5-3は、Fig. 5-5に示す2塔カスケード運転時において、定常状態における塔頂及び塔底の実験値と計算値の比較の一例を示している。実験条件及び計算条件もあわせて表に示した。Column (1)、(2)共に、計算値は実験値と良い一致を示している。特に、塔頂でのHT、DT、T₂の微量成分に関し、 10^{-5} のオーダーのモル分率まで良く一致していることに注目できる。HETPは、水素同位体の分子種及びその濃度によらず一定となっている。ほとんどの実験データに関し、ステージモデルは、すべての分子種の組成が実験値と良い一致を示しその妥当性が明らかになった。核融合炉燃料サイクルにおける水素同位体分離システムでは、微量成分の挙動を把握することが重要であることを先に記述した。ステージモデルによるシミュレーションは、その微量成分の挙動を十分な精度で予測することが可能である。

5・4・1 HETPに影響を与える因子

(1) 全還流操作

Fig. 5-7は、Column cについて、全還流操作下でHETPを塔内蒸気速度をパラメータに測定した結果を示したものである。蒸留実験は、40~126 kPaの圧力範囲で行なわれた。HETPは3~4.5 cmであり、測定値の変動が大きいものの、塔内蒸気速度に対し依存性を示していない。Fig. 5-8は、HETPを圧力に対してプロットしたものである。HETPは圧力にも依存していない。蒸気速度が同じ条件でも、圧力が低い場合、塔内の液及び蒸気のモル流量は少なくなる。HETPが、塔内蒸気速度、圧力に依存しないという実験結果は、HETPが蒸気速度及び蒸気流量に依存しないことを示している。この結果は、(4.19)式による考察(物質移動速度が蒸気流量に比例することで、HETPが蒸気流量に対して一定に保たれ、圧力

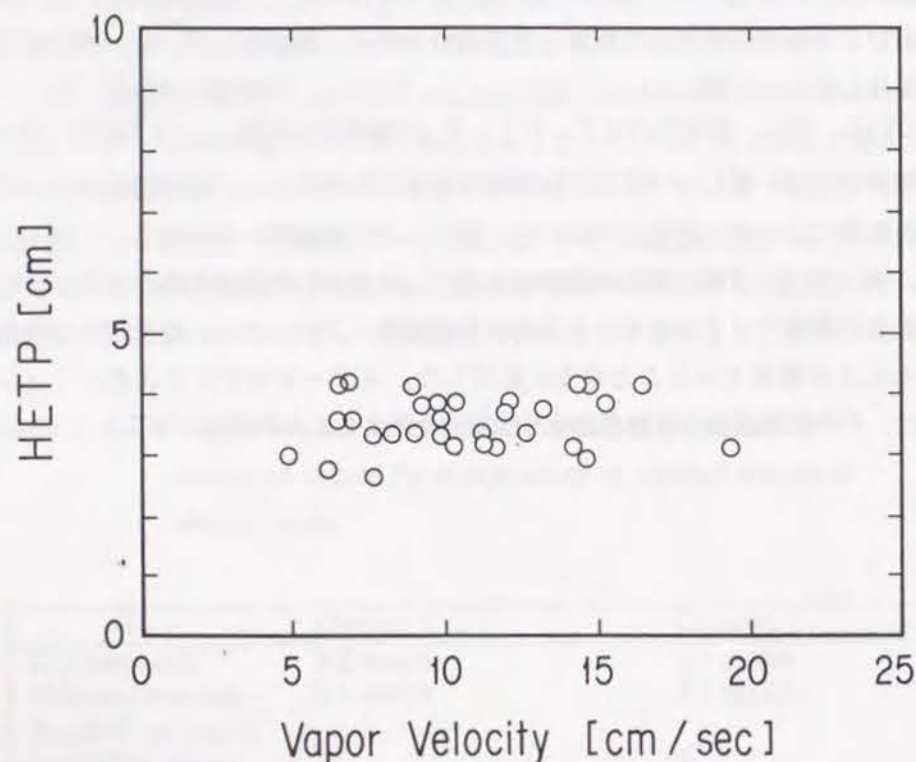


Figure 5-7 Effect of vapor velocity on the HETP for the H-D distillation column.

の影響を受けないために蒸気速度に対しても一定となる)が妥当であることを示すものである。Fig. 5-9は、Column (1)、(2)に対し、全還流操作でのHETPを示している。やはり蒸気速度に対する依存性は認められない。加えて、トリチウム量は微量ではあるがH-D系とH-D-T系の有意な差がない。Column (1)は、内径2 cmで3.0 mmのDixon Ringを充填しており、HETPの測定値は4~5 cmである。Column (2)では、内径1 cmの充填部に1.5 mmのDixon Ringを用いているが、HETPは4~6 cmである。両者のHETPに有意な差がないことは、 N_2 -Ar系で塔内径と充填物の大きさの影響を検討した実験結果と一致する。ただし、Column (2)に関しては、Column (1)に対するよりもさらに測定値の変動が大きい。水素同位体の液密度が小さいことから、塔内蒸気流れの僅かな乱れによっても液ホールドアップが変動しやすいと考えるのは妥当であろう。実際、充填部ホールドアップの変動によると考えられる

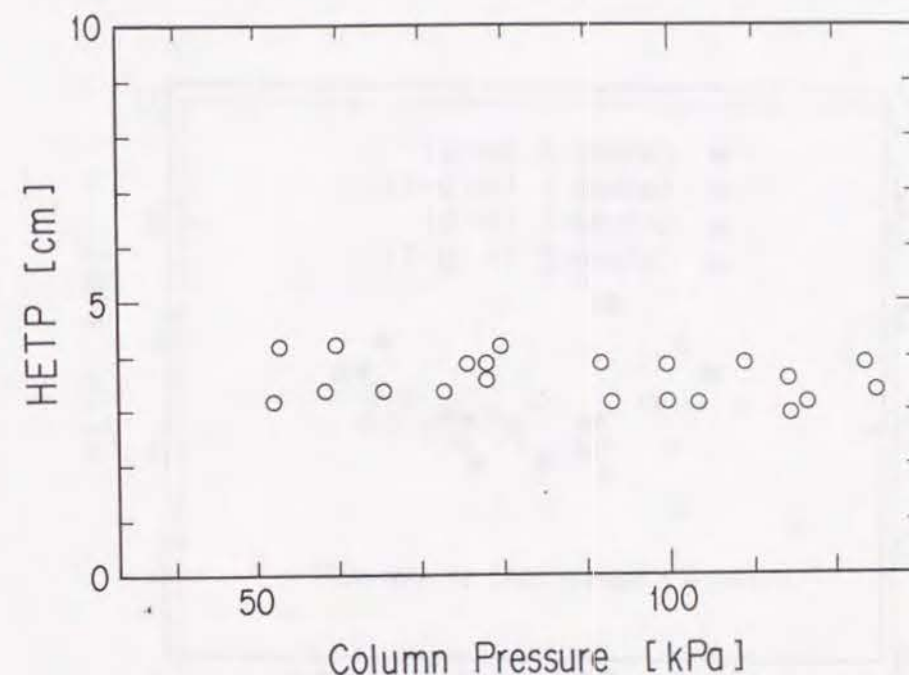


Figure 5-8 Effect of pressure on the HETP.

再沸器液面の不連続的变化を、ときおり蒸留実験中に観測した。この液ホールドアップの変動は、充填物の形状等にも依存するはずである。小さな充填物はより密に塔内に充填され液ホールドアップの変動を誘発しやすく、測定したHETPの変動が大きくなったと考えることができる。充填物、充填高さが同一で、内径もほぼ等しいColumn cとColumn (1)のHETPをFig. 5-7とFig. 5-9から比較した場合、前者が3~4.5 cmであるのに対し、後者は4~5 cmと若干大きな値を与えている。両塔の明らかな違いは凝縮器の形状のみであり、その違いがHETPの差を生じていると考える必要がある。5・2節で記述したように、Column cでは、冷媒ヘリウムガス配管が凝縮器内にあり、凝縮器に流入した蒸気は配管表面で凝縮し、更に配管に取り付けたガイドに沿って充填部へ落下する。一方Column (1)では、凝縮器外面にヘリウム配管を巻きつけてあることから、凝縮器の内壁で蒸気の凝縮が生じ、壁を伝わって液が落下する。前者の方が液の分散を考えた場合より有利であり、より小さなHETPの値を得たと考えられる。

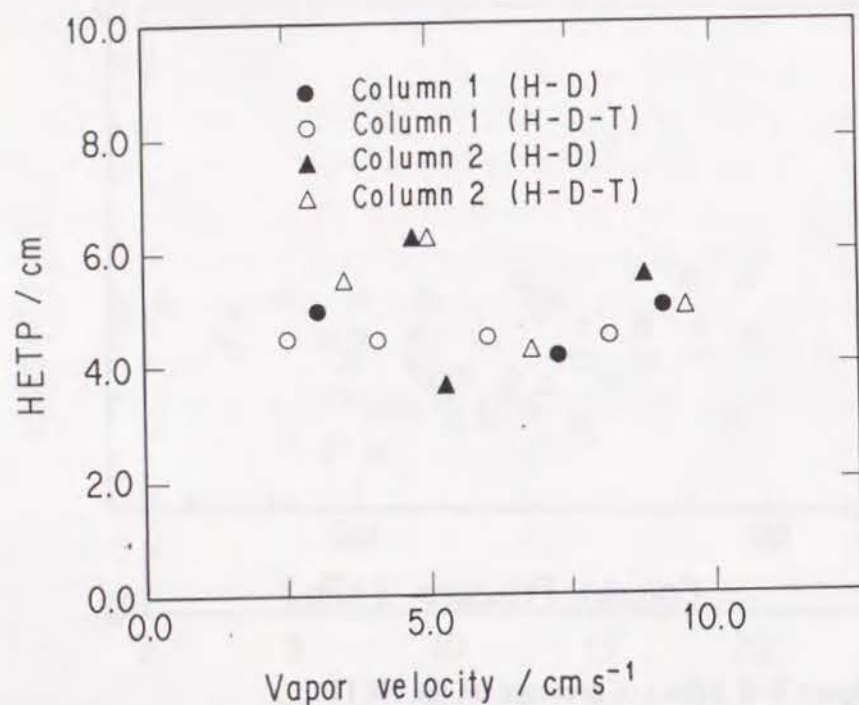


Figure 5-9 Effect of the vapor velocity on the HETP for the H-D-T distillation columns.

(2) 連続操作

Fig. 5-10は、Column cについて、連続操作におけるHETPの測定結果を還流比をパラメータに表したものである。フィード流量は4 mol/hで一定とし、蒸気速度4 cm/s及び8 cm/sの条件で実験を行なった。測定値は3~5.5 cmであり、HETPは還流比の増加と共に減少しており、還流比の小さな条件下では、全還流操作と比較して明らかに大きなHETPを得ている。5・2節で記述したように、H-D系分離装置及びH-D-T系分離装置共に、フィード流はガス状態で供給される。塔中央部にガス状態で供給されるフィード流によって液流れが乱され、気液接触面積の減少を招

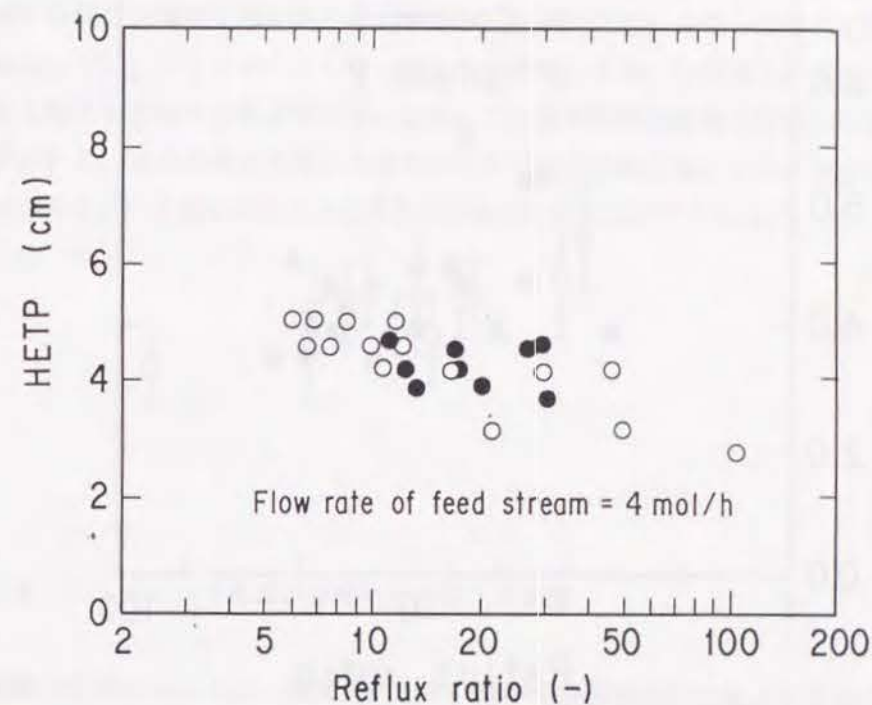


Figure 5-10 Effect of reflux ratio on the HETP for the H-D distillation column. Open points show the measured values at the vapor velocity of 4 cm/s. Solid points are the values for the vapor velocity of 8 cm/s.

くことでHETPが大きくなることが考えられる。蒸気速度が一定であっても（あるいは蒸気流量が一定であっても）、還流比の増加により塔内の液流量は減少する。例えば、還流比が5の場合と100の場合を比較すれば、前者の液流量は15%程度小さい。液流量の減少によって、フィード流量の影響が相対的に大きくなり、HETPが大きくなるものと考えられる。

H-D-T系分離実験装置では、フィード流量、還流比、塔内蒸気速度を変化させ、単塔での連続操作及びFig. 5-5に示す2塔カスケード操作下でHETPを測定した。Fig. 5-11は、測定結果を還流比に対して整理したものである。測定値はかなりの変動幅を持っていたので、その変動幅も併せて示している。HETPは、

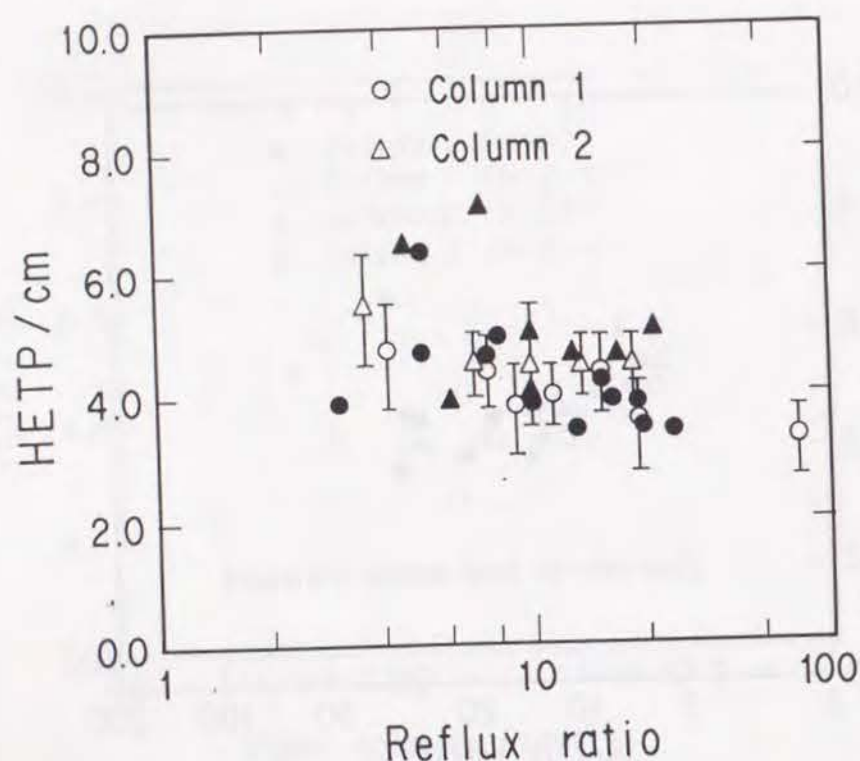


Figure 5-11 Effect of the reflux ratio on the HETP for the H-D-T distillation columns. Solid points show the measured values under the two column cascade operation.

Column (1)に対し3~5.5 cm、Column (2)に対し3~6 cmであり、やはり、還流比の増加と共に減少している。単塔での連続操作と2塔カスケード操作を比較した場合、測定したHETPの値に有意な差は認められない。また、全還流操作の場合と同様に、Column (2)に関する測定値は変動が大きく、充填物の大きさに起因する塔内液ホールドアップの乱れが影響していると考えられる。

Fig. 5-11から認められるもう一つの結果として、還流比が大きな条件で、全還流操作よりも塔の状態は同様であるにもかかわらず、むしろ小さなHETPの値を得ている。また全還流操作では、Column (1)はColumn cよりも若干大きなHETPを得ていたが、連続操作では、測定値の変動幅が大きいもののColumn cとほぼ同じ値となっている。全還流操作下でColumn (1)とColumn cのHETPの測定値が異なる原因として、凝縮器の構造に起因する液の分散状態の差を指摘した。ところが連続操作

でのHETPに差がないことから、先の議論はこのままでは矛盾する。5・2節で記述したように、連続実験は全還流実験が終了後行なわれた。充填物表面の濡れ特性を良くするためにプレフッラディング操作を行なっているが、それでもなお充填物表面の濡れ特性には履歴現象があるのであろう。実験の進行に伴って濡れ特性が向上し、連続操作でのHETPが小さくなったものと予測できる。Column cに関しては、凝縮器から落下する液の分散状態が良いためにこの履歴現象の影響を受けにくかったものと思われる。連続操作に先だて行なわれた全還流実験においても、十分な気液接触面積が得られ、大きなHETPを得るには至らなかったであろう。

5・4・2 フィード流量が分離特性に与える影響

前節で記述したように、還流比が小さい条件で全還流操作の場合よりも大きなHETPを得る原因として、フィード流の存在が考えられる。蒸留塔の定常解析結果を実験値と比較すれば、HETPを算出するための全理論段数に加えて、フィード段を決定することができる。実際のフィード位置は塔中央であるから、全理論段数及びフィード段から、蒸留塔のフィード位置より上部のHETP ($HETP^U$) と下部のHETP ($HETP^L$) を定義することができる。ガス状態で供給されるフィード流の存在が塔内の液流れを乱すならば、塔上部及び下部で定義できるHETPに影響を与えるであろう。Fig. 5-12は、Column (1)及び(2)に関して、塔上部のHETPに対する下部のHETPの比 ($HETP^L/HETP^U$) を、塔内の平均液流量で規格化したフィード流量 (L/F) に対してプロットしたものである。塔内蒸気速度は13 cm/sであり、Column (2)のフラッディング速度の約1/2である。N₂-Ar系では、内径0.97 cmの塔に1.5 mmのDixon Ringを充填した場合、フラッディング速度は35 cm/sであった。従って、N₂-Ar系の~17 cm/s程度の蒸気速度と同様の条件と考えることができる。Table 4-5に示すように、N₂-Ar系では、内径1.94 cmの塔に3 mmのDixon Ringを充填した場合、~17 cm/sの条件では塔上部と下部のHETPにほとんど差はなかった。水素同位体系においても、Column (1)に関しては、 L/F

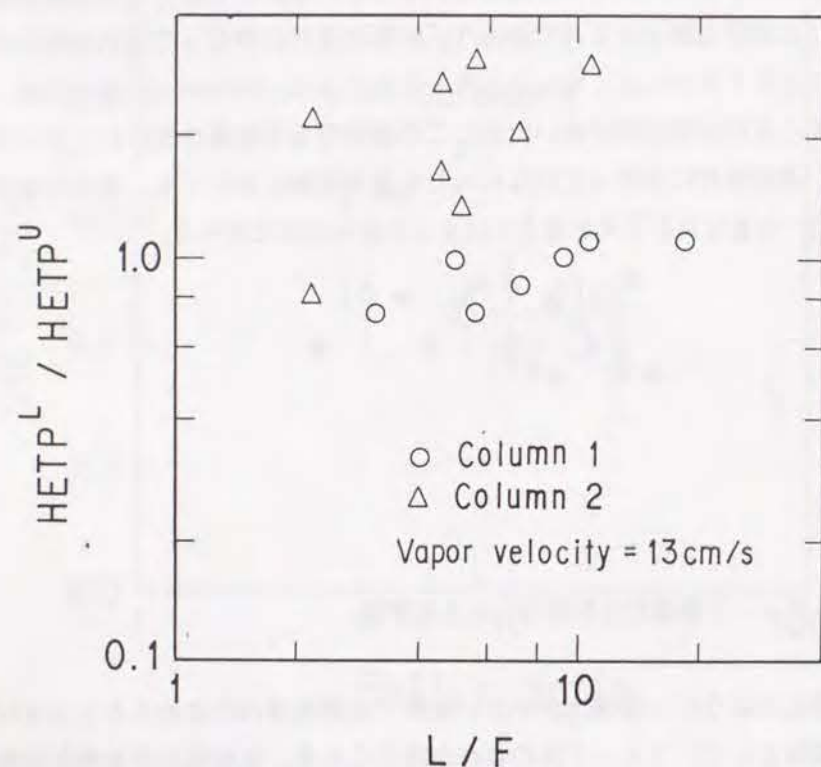


Figure 5-12 Plot of $HETP^L/HETP^U$ versus L/F .

が大きい範囲（フィード流量が塔内液流量に比して小さく、その影響が小さい範囲）で $HETP$ の比はほぼ 1 であり、塔上部と下部の $HETP$ は一致する。フィード流量が塔内液流量に比して大きくなるにしたがい、 $HETP$ の比はゆるやかに減少している。すなわち、フィード流量の影響が大きい条件では、塔上部の $HETP$ がより大きくなっている。フィード流がガス状態で供給されることにより、フィード位置からその上部において、液流れが影響を受けると考えられる。一方 Column (2) に関しては、塔上部の $HETP$ は、下部の $HETP$ に比してかなり小さい。また L/F に対する $HETP$ の比の変化も大きくなっている。水素同位体の液密度は N_2-Ar 系の 1/10 程度と小さいことから、凝縮器から落下する液が上方に押し上げられ、塔下部よりも上部の液ホールドアップが大きくなっていると仮定すれば、塔上部の気液接触面積が大きくなることで $HETP$ が小さくなるという説明が可能である。フィード流による液乱れの影響は、気液接触面積の大きい塔上部でより大きく、 $HETP$ の増加の度合いも

より大きくなる。結果として、フィード流の影響が大きい範囲（ L/F が小さい範囲）では、塔上部の $HETP$ の増加の度合いが下部と比較して大きく、結果として両者の $HETP$ の比が 1 に近づくこととなる。先に記述したように、Column (2) の塔内圧力損失が Column (1) と比較して数倍大きかったことから、Column (2) の充填部における液ホールドアップが、Column (1) よりかなり大きいと考えられる。上記の仮定にしたがえば、その増加した液ホールドアップは、塔上部に保持されていることになる。1.5 mm の Dixon Ring を用いることによって生じた液ホールドアップの増加という現象が、塔上部の $HETP$ が下部と比較して小さい、並びに、フィード流量の影響が大きいという現象になって現われたと考えることができる。

今、 $HETP$ に影響を与える因子を整理してみれば、圧力、塔内蒸気速度（蒸気流量）は影響を与える因子ではない。次に気液の物性であるが、実験結果から、 $H-D$ 系と $H-D-T$ 系で $HETP$ に差は認められなかった。本実験範囲内ではトリチウムは微量成分であり、 $H-D$ 系と $H-D-T$ 系の物性の差は小さい。しかしながら、米国ロスアラモス研究所の実規模深冷蒸留塔による実験結果においても、 $H-D$ 系と $D-T$ 系で測定した $HETP$ に有意な差は認められなかった¹⁶。水素同位体系という制限のなかでは、気液の物性は $HETP$ に影響を与える因子ではないと結論できる。 $HETP$ を推算する Murch の実験式では¹⁷、液の粘度と密度の比が、物性の影響として含まれている。水素同位体 6 分子種の液粘度及び液密度は、例えば、 H_2 と T_2 では 3 倍程度異なる¹⁵。ところが、液の粘度と密度の比、あるいはシュミット数、ガリレイ数という無次元数で表現すれば、物性の差は相殺されてほとんど同じ値となる。この理由からも、水素同位体系では、気液の物性が $HETP$ に影響する主因子とならないことが理解できる。結果として、 $HETP$ は、フィード流量、還流比、の関数となる。全還流操作では $HETP$ が一定値となることから、連続操作での $HETP$ の値を、フィード流量及び還流比で整理してみよう。今、還流比（ L/D ）と塔内蒸気流量で規格したフィード流量（ V/F ）をパラメータとし、以下の式で $HETP$ を相関することを試みる。

$$HETP = a \{ (L/D) (V/F) \}^b \quad (5.21)$$

Fig. 5-13 がその結果を示したものである。Column (1) 及び Column (2) の測定値にあわせて、Column c による結果もまた \square で示してある。ほぼ直線関係が得られ、(5.21) 式の 2 つの係数の値として、 $a=5.9$ 、 $b=0.1$ を得た。(5.21) 式は、(1) 塔内径が 1~2 cm である、(2) 充填物が 3 mm 及び 1.5 mm の Dixon Ring であ

る、(3) 水素同位体系の蒸留である、(4) (LV/FD) が8~800の範囲である、という4つの条件のもとで、ほぼ妥当なHETPの値を与えることができる。

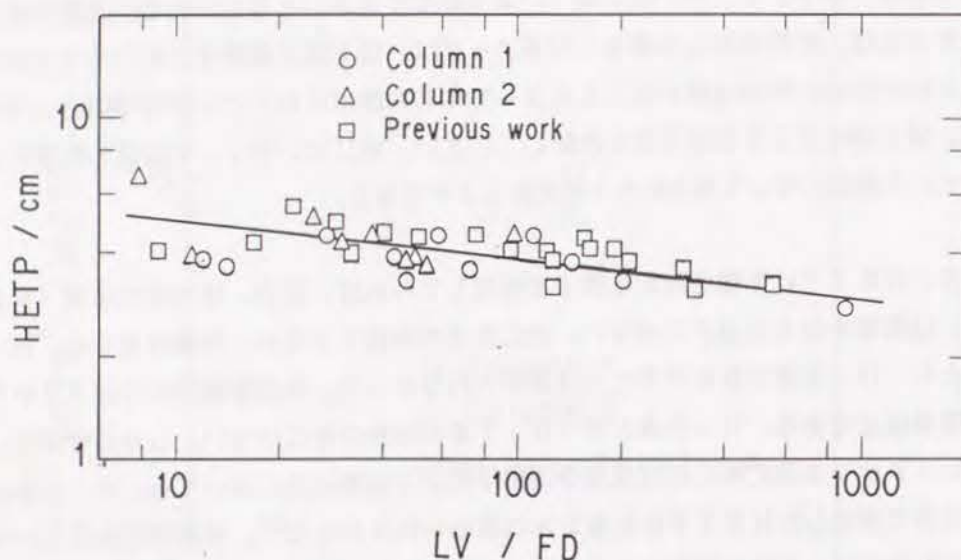


Figure 5-13 Plot of HETP versus LV/FD. Previous work means the measures values for the H-D distillation column.

5・4・3 塔及び塔カスケードの動特性

深冷蒸留塔の動特性解析に必要な計算条件のうち、充填部と凝縮器の液ホールドアップを実験値として得ることができない。蒸留塔全体のホールドアップ、再沸器の液ホールドアップ、凝縮器の蒸気ホールドアップは、実験によって求めることができるため、充填部あるいは凝縮器どちらかの液ホールドアップを決定すれば、動特性

解析に必要なすべてのホールドアップを決定することができる。Bartlitら²、水素同位体系の深冷蒸留塔の液ホールドアップを充填部空塔体積の15%と報告していることから、第4章と同様に、ここでも充填部のホールドアップを空塔体積の15%とする。Column (2)に関しては、Column (1)より大きな液ホールドアップの値を採用すべきであるが、信頼すべき実験データがないこと、充填部のホールドアップが計算結果にほとんど影響しないことより、両方の塔に対し同じ値を用いることとする。従って、凝縮器の液ホールドアップは以下の方法で決定することができる。

$$\begin{aligned} (\text{凝縮器の液ホールドアップ}) = & (\text{塔に供給した水素同位体ガスの量}) - \\ & (\text{再沸器の液ホールドアップ}) - (\text{充填部空塔体積の15\%}) - \\ & (\text{凝縮器の蒸気ホールドアップ}) \end{aligned} \quad (5.22)$$

動特性実験は、全還流実験を終了後、再沸器ヒータを切り塔内ガスを循環することで塔内組成分布を均一にしてから開始した。しかしながら、塔頂及び塔底の初期組成を測定した結果、ある程度の組成分布がなお形成されていることを観測した。そこで、塔頂と塔底間で直線的に組成分布が形成されているものと仮定して、初期組成を決定した。動特性解析では、水素同位体系の非理想性と熱収支を考慮しない単純化モデルを使用する。そこで、上記パラメータを考慮しない単純化モデルで定常解析を行ない、定常状態における実験値と最も良い一致を示す全理論段数とフィード段を決定し、動特性解析にはその値を用いた。非理想性と熱収支を考慮しないモデルでは、両パラメータを考慮する場合と比較して、実験値と一致する全理論段数が~16段以上の場合(HETPが~3.5 cm以下となる場合)1段減少した。フィード段に関しては同じ値を得た。

Fig. 5-14及びFig. 5-15は、Fig. 5-5に示す2塔カスケード操作において、蒸留開始後の先頭の塔の(Column (1))塔頂組成及び2番目の塔の(Column (2))塔底組成の変化に関し、実験値と計算値の比較を示したものである。実験及び計算条件は、Table 5-4に示してある。計算値は、定常組成のみならず蒸留開始後の動特性に関しても実験値と良い一致を示している。動特性解析モデルは、塔カスケードの挙動を十分な精度で予測することが可能である。(5.22)式に示す凝縮器の液ホールドアップの決定方法には不確定性が伴っている。そこで、凝縮器の液ホールドアップが無視できると仮定して、動特性解析を行なってみた。この場合、充填部の液ホールドアップは、塔に供給した水素同位体ガス量から再沸器の液ホールドアップ及び凝縮器の蒸気ホールドアップを差し引くことで求められるため、空塔体積の50~80%となった。先頭の塔(Column (1))の塔頂におけるH₂の濃度変化を、

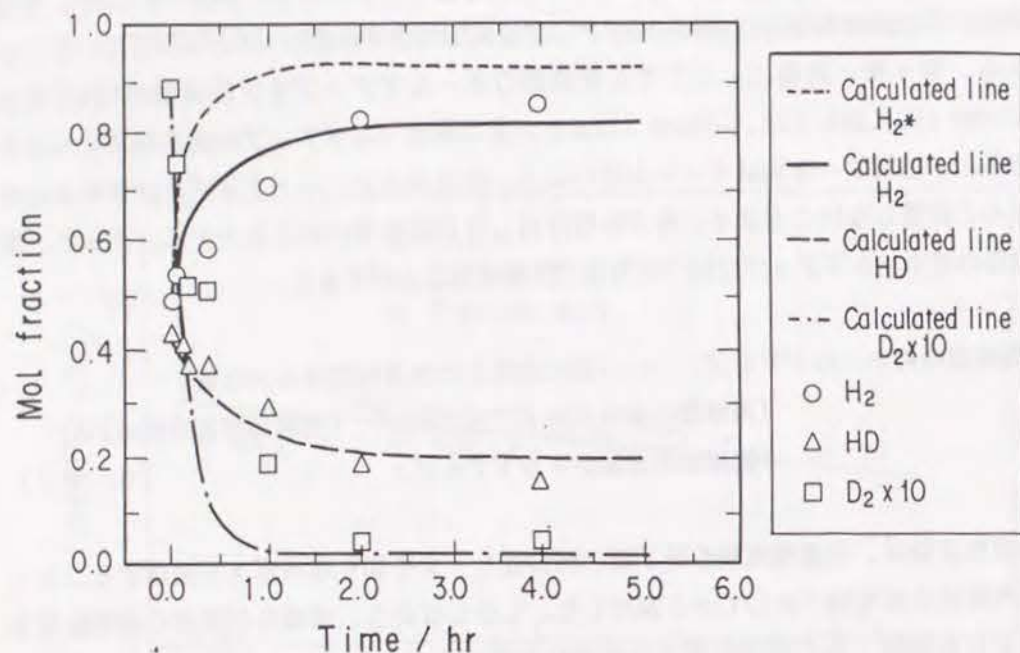


Figure 5-14 Dynamic variation of composition in the top product stream of the lead column of the two column cascade.

* The variation of concentration of H_2 given here is calculated by using an assumption that the liquid holdup in the condenser is negligible.

1例としてFig. 5-14に示した。凝縮器の液ホールドアップを無視した場合、蒸留開始後の動的变化はもちろん、定常状態における値も実験値とは一致しない。定常状態における値は全理論段数を減らすことで一致させることは可能であるが、全理論段数は、ホールドアップの情報を必要としない定常解析で決定しているので矛盾する。各塔独立の連続操作に関し計算値と実験値を比較した場合においても、凝縮器の液ホールドアップに関して同様の結果を得た。

Table 5-5は、(5.22)式によって決定した凝縮器の液ホールドアップの値を、凝縮器の空塔体積に占める値として表したものである。得られた値は、1.0~3.0%の範囲で変動しているが、塔内蒸気速度あるいは還流比に対する明確な依存性は認められない。凝縮器の液ホールドアップは、塔内の相流れに依存する動的ホールドアップというよりも、凝縮器内に常にある程度存在する静的ホールドアップである性格が強いようである。

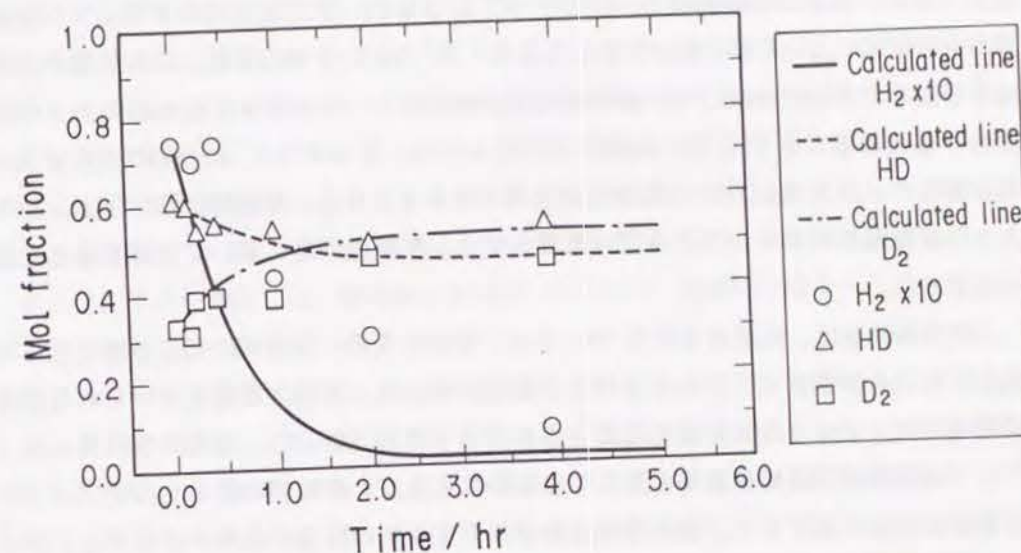


Figure 5-15 Dynamic variation of composition in the bottom product stream of the second column of the two column cascade.

Table 5-4 Experimental and calculational conditions

	Column 1	Column 2
Liquid holdup (mol)		
Reboiler	1.58	4.92
Packed section	0.86	0.22
Condenser	2.1	0.8
Flow rate (mol/h)		
Top product	5.6	2.2
Bottom product	3.9	1.7
Number of total theoretical stages	10	10
Feed stage	5	7
Pressure (kPa)	76.6	71.2
Vapor velocity (cm/s)	5.6	8.0
Reflux ratio	7.1	5.3

5・2節で記述したように、H-D-T系分離実験装置では、凝縮器内の接触面積を大きくするために銅製のフィンを挿入している。このフィン上および凝縮器壁面に存在する液が、凝縮器の静的液ホールドアップとなっている。液ホールドアップを凝縮器の空塔体積に占める割合で表した場合、 $2 \pm 1\%$ という値になる。しかしながら凝縮器容積が大きいために、その絶対値は塔全体の液ホールドアップに比して大きな割合を占めることとなる。実験条件によっては、Table 5-4に示すように、塔全体のホールドアップの1/2程度を占めることもありうる。蒸留塔の動特性は、この大きな凝縮器の液ホールドアップの影響を受け、解析モデルにおいて考慮することが必要である。

上記実験結果は、充填高さが50 cmと小さい実験室規模の蒸留塔に対して得たものである。核融合炉燃料サイクルにおける水素同位体分離システムとして用いられる深冷蒸留塔では、約4 mの大きな充填高さを必要とする¹。従って、充填部の液ホールドアップは実験室規模の蒸留塔と比してはるかに大きく、凝縮器の液ホールドアップの影響は相対的に低下する。凝縮器の液ホールドアップが塔全体のホールドアップに占める割合は、1/4~1/8程度となるであろう。しかし、凝縮器の液ホールドアップの値は依然大きく、実規模蒸留塔あるいは塔カスケードの動特性解析を行なう際に、無視することはできない。

Table 5-5 Variation of liquid holdup in condenser with vapor velocity and reflux ratio

	Vapor velocity (cm/s)	Reflux ratio	Liquid holdup at condenser (%)
Column 1	4.20	13.4	2.5
	5.60	5.80	1.5
	5.63	7.91	1.9
	6.47	17.4	2.6
	7.67	4.55	2.0
	8.98	4.70	1.2
	9.20	7.85	1.8
Column 2	4.70	7.06	1.2
	5.85	5.92	2.4
	6.61	8.49	3.0
	7.45	5.70	1.1
	8.00	4.93	2.3
	8.70	8.78	2.0

5・5 結言

H-D系での蒸留実験を、内径1.86 cmの塔に3.0 mm Dixon Ringを充填して行ない、塔内蒸気速度、還流比、圧力をパラメータに分離特性を測定した。全還流操作下で、40~130 kPaの圧力範囲でHETPを測定した結果、圧力依存性は認められなかった。HETPの測定値としては、3~4.5 cmとなり、蒸気速度に対する依存性も認められなかった。この実験結果は、HETPが塔内蒸気速度及び蒸気流量に対して依存しないことを意味している。連続操作では、フィード流量を一定に保ち、還流比をパラメータにHETPを測定した。測定値は3~5.5 cmであり、還流比の減少とともに増加することが認められた。

H-D-T系蒸留実験は、内径2 cm及び1 cmの2本の塔により行なった。充填物には、それぞれ3 mm、1.5 mmのDixon Ringを用いた。実験で使用したトリチウム量は約1.5 gであった。ステージモデルによる塔頂及び塔底の組成に対する計算値は、 10^{-5} のモル分率となる微量成分にいたるまで実験値と良く一致し、HETPが成分あるいはその濃度に依らず一定であることが判明した。ステージモデルは、核融合炉燃料サイクルの水素同位体分離システムに重要な、微量成分の挙動を予測する場合においても有用である。HETPの測定値は、内径の異なる2本の塔で有意な差は認められず、全還流操作で4~6 cm、連続操作で3~6 cmとなり、H-D系蒸留実験装置で得た値よりも若干大きいものの、塔内蒸気速度、還流比に対する依存性に関して同様の結果を得た。フィード流量もまた、塔の分離特性に影響を与えることが判明した。塔上部及び下部でのHETPを定義したところ、フィード流の存在により両者に差が生じ、特に内径1 cmの塔についてその傾向が顕著であった。このように、全還流操作ではHETPは実験精度内で一定値を与え、連続操作では、フィード流量、還流比の関数となった。そこで、連続操作でのH-D系及びH-D-T系のHETPを、還流比 (L/D) (L : 塔内液流量、 D : 塔頂流量) 及び塔内蒸気流量 V で無次元化したフィード流量 (F/V) で整理したところ、 $HETP = a(LV/FD)^b$ の形で相関が可能であり、係数 a 及び b として、 $a = 5.9$ cm、 $b = -0.1$ を得た。

深冷蒸留塔の動特性を、H-D-T系分離装置により行なった。スタートアップ時の塔の動特性を測定した結果、計算値は実験値と良い一致を示し、解析手法の妥当性が証明できた。深冷蒸留塔は、凝縮器容積が塔の他の部分と比較して大きくなるという特徴を持つ。従って、凝縮器に存在する液ホールドアップが塔全体のホールドアップと比較してかなり大きく、解析モデルにおいて無視することができず、塔の動特性応答はかなり遅くなる。

- D : 塔頂流量 (mol/h)
 F_j : j 段目に供給されるフィード流量 (J/mol)
 H_j : j 段目を去る蒸気流のエンタルピー (J/mol)
 H_{Lj} : j 段目の液ホールドアップ (mol)
 H_{Nf} : フィード流のエンタルピー (J/mol)
 フィードはガス状態で供給され、その温度は組成の露点にある。
 H_{Vl} : 凝縮器の蒸気ホールドアップ (mol)
 h_j : j 段目を去る液流のエンタルピー (J/mol)
 $K_{i,j}$: j 段目における i 成分の気液平衡比
 L : 塔内の平均液流量 (mol/h)
 塔頂と塔底での算術平均値とする。
 L_j : j 段目を去る液流量 (mol/h)
 N : 全理論段数 (-)
 N_f : フィード段 (-)
 P_l : 凝縮器での圧力 (Pa)
 p_l^* : 凝縮器の温度での純 i 成分の蒸気圧 (Pa)
 t : 時間 (h)
 V : 塔内の平均液流量 (mol/h)
 塔頂と塔底での算術平均値とする。
 V_j : j 段目を去る液流量 (mol/h)
 $x_{i,j}$: j 段目を去る液流中の i 成分のモル分率 (-)
 $y_{i,j}$: j 段目を去る蒸気流中の i 成分のモル分率 (-)
 $z_{i,Nf}$: フィード流中の i 成分のモル分率 (-)

添え字 (上付き)

- 1 : H-D-T系分離実験装置における Column 1
 2 : H-D-T系分離実験装置における Column 2

1. J. R. Bartlit, R. H. Sherman, and R. A. Stutz, : Cryogenics, 19, 275 (1979).
2. J. R. Bartlit, W. H. Denton, and R. H. Sherman, : Proc. 3rd Topical Mtg. on Technol. of Controlled Nuclear Fusion, Santa Fe, NM, May 9-11, 1978.
3. W. R. Wilkes, : CONF-75-0989, p. IV-266 (1976).
4. W. R. Wilkes, : MLM-2502, p. 10 (1978).
5. 山西敏彦, 木下正弘, 吉田浩, : JAERI-M, 85-188 (1985).
6. T. Yamanishi and H. Kudo, : J. Chromatogr. 475, 125 (1989).
7. Y. Naruse, Y. Matsuda, K. Tanaka, S. Konishi, and TPL Operation Group, : Fusion Eng. and Design 10, 197 (1984).
8. S. Konishi, T. Nagasaki, N. Yokokawa and Y. Naruse, : Fusion Eng. and Design, 10, 35 (1989).
9. T. Hayashi et al., : Fusion Technology 19, 1663 (1991).
10. M. Kinoshita, : PhD Dissertation, Kyoto University (1983).
11. E. W. Thiele and R. L. Geddes, : Ind. Eng. Chem., 25, 28 (1983).
12. J. C. Wong and G. E. Henke, : Hydrocarbon Processing, 45, 155 (1966).
13. M. Kinoshita and Y. Naruse, : J. Nucl. Sci. Technol., 18, 595 (1981).
14. C. F. Beaton and G. F. Hewitt, : "Physical Property Data for the Design Engineer", Hemisphere Publishing Corporation, 1988 ; p. 253.
15. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy", Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550, 1979 ; p.14.
16. T. Yamanishi et al., : Fusion Technology, 14, 489 (1988).
17. D. P. Murch, : Ind. Eng. Chem., 45, 2616 (1953).

6・1 緒言

深冷蒸留塔の解析に用いるステージモデルは、HETPというただ一つのパラメータを用いるところに最大の利点がある。化学工学の分野では、いくつかのHETPの推算式が提案されているが¹、深冷蒸留塔では、通常の水あるいは有機溶媒系と物性が大きく異なる水素同位体を取り扱うこと、同位体分離用に開発された特殊な充填物を使用することから、従来提案されているHETPの推算式を適用することはできない。従って実験データのない条件下のHETPを推算することは困難である。このような問題点を克服し、第4、5章において行なったHETPの各種因子に対する依存性をより詳細に議論するためには、蒸留塔内の物質移動機構を検討し、HETPとの関係を把握する必要がある。

蒸留塔内の多成分系の物質移動現象は、各成分の物質移動流束、熱流束が互いに影響する複雑な様相を示す。伊東らは^{2,3}、気液接触面積が既知の垂直平板濡れ壁塔による2成分系蒸留実験を行ない、塔内の熱及び物質移動速度に対し層流境界層理論が適用できることを示した。また、蒸留塔内の物質移動では、蒸気側物質移動抵抗が支配的であることを指摘している。小菅らは^{4,5}、層流境界層理論を適用して円管濡れ壁塔による3成分系蒸留の熱及び物質移動機構を検討し、物質移動流束により誘起される気液界面での法線方向速度、及び濡れ壁長さの影響を考慮することで、実験値と理論解が良好に一致することを報告している。この成果をもとに、小菅らは⁶、層流境界層理論を適用した3成分系円管濡れ壁蒸留塔のシミュレーション手法を開発している。さらに小菅らは^{7,8}、気液界面での法線方向速度を考慮した充填蒸留塔内の熱及び物質移動速度を推算する実験式を提案している。上記小菅ら、伊東らの一連の研究は、深冷蒸留塔内の物質移動機構を検討するうえで、以下の重要な知見を与えている。

(1) 蒸留塔内での物質移動機構を検討するうえで、熱と物質の同時移動を考慮する必要がある。

(2) 各成分の物質移動流束により誘起される気液界面での法線方向速度が、物質移動速度に影響を与える。

本章では、熱及び物質の同時移動を考慮した2つの手法により深冷蒸留塔のシミュレーションを行なう。第1の方法は、層流境界層理論に基づく半径方向の温度及び濃度分布を考慮する2次元モデルを用いるものであり、第2の方法は、アナロジー理論を適用して、熱及び物質移動係数を推算するものである。上記2つのモデルによる計算結果をステージモデルによるシミュレーション結果と比較検討することで、ステー

ジモデルの有用性を明らかにするとともに、物質移動速度の観点から、HETPの塔内蒸気速度等各種因子に対するHETPの依存性をより詳細に議論する。

6・2 深冷蒸留塔内の熱及び物質の同時移動を考慮した解析モデル

6・2・1 層流境界層理論による基礎式の導出

(1) 基礎式の導出

深冷蒸留塔は、第5章での実験結果から推察できるように、塔内蒸気速度が5～12 cm/sの範囲で運転されるであろう。この場合、蒸気相のレイノルズ数は、1500～3600であり、層流域にある。今、充填塔内の空隙部を多数の仮想的な導管の集合体とみなせば、充填塔内の流れは一種の管内流動と考えられる⁹。各々の仮想的な導管の壁を液が膜を形成して落下し、蒸気は導管内を層流で通過していると近似するモデルを想定すれば、各々の導管に対し、層流境界層理論を適用することができる。Figure 6-1は、導管内の熱及び物質移動機構の概念を表したものである。基礎式の導出にあたって、以下の仮定を適用する。

- (1) 塔内の物質及び熱移動は蒸気相支配である。
- (2) 蒸気相流れは層流であり、落下する液膜の影響を受けない。蒸気相の速度分布は均一とする。
- (3) 各々の導管は断熱されている。
- (4) 気液界面では気液平衡が成立している。

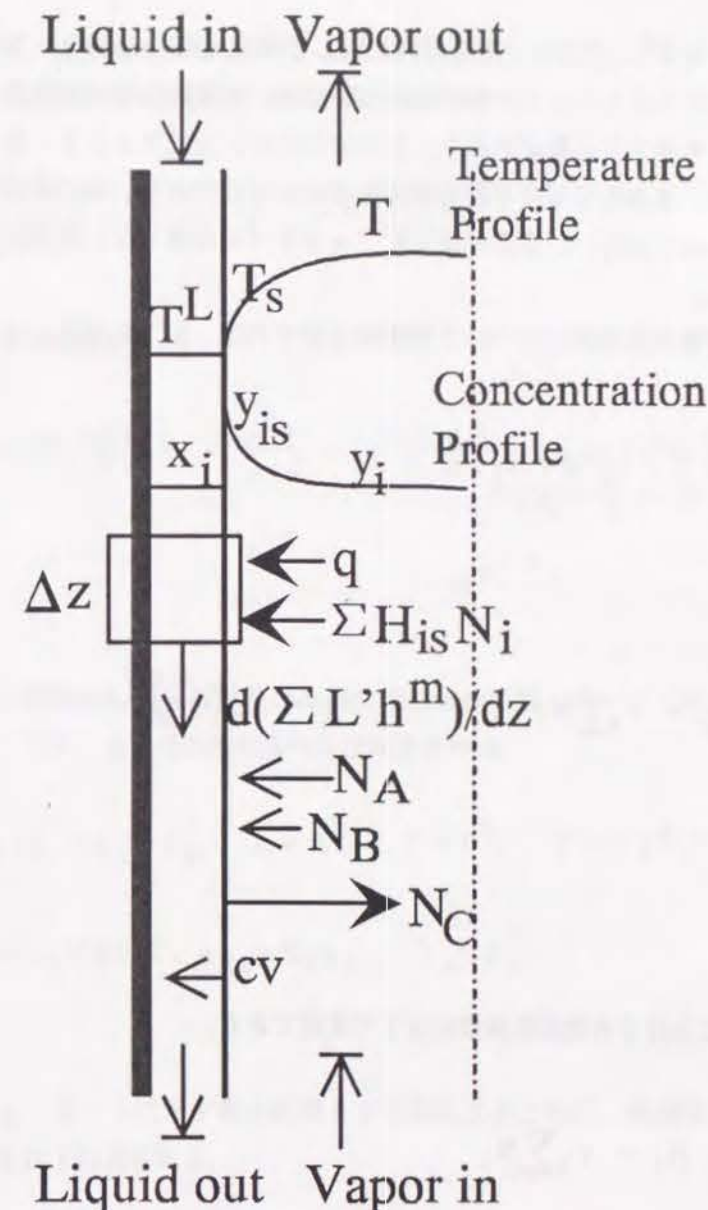


Figure 6-1 Conceptual diagram for heat and mass transfer in a distillation column.

蒸気相の速度分布は、導管入口では半径方向に対して均一であり、しだいに放物線速度分布が形成されていく。十分に放物線速度分布が形成された状態では、気液界面の蒸気速度は、落下する液膜の影響により、蒸気主流の速度に対して負の速度を持つであろう^{10, 11}。しかしながら、本章では充填高さの小さい(0.5 m)塔のシミュレーションを行なうため、充填塔出口においても速度分布はまだ十分に発達していないこ

とが予想できる⁵。そこで、半径方向に対して蒸気速度分布が均一であると近似する。より厳密なシミュレーションを行なうためには、水素同位体の非理想性、トリチウムの崩壊熱を考慮する必要がある。しかしながら、上記ファクターを考慮しない場合においても、基本的な塔の挙動を議論するには充分であり、後に記述する定性的結論を損なうものではない。ここでは上記ファクターを考慮しない単純化モデルを用いることとする。

1本の導管の蒸気相について物質収支を取れば、以下の偏微分方程式を得ることができる。

$$\frac{\partial c u y_i}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial r N_i}{\partial r} \quad (6.1)$$

ここで、

$$N_i = J_i + y_i \sum N_i, \quad J_i = -D_i^m \frac{\partial c y_i}{\partial r} \quad (6.2)$$

$$\sum N_i = c v_s \quad (6.3)$$

である。

多成分系における有効拡散係数は以下で定義できる。

$$D_i^m = \frac{N_i - y_i \sum N_i}{\sum_{j=1, i \neq j}^n \frac{N_i y_j - N_j y_i}{D_{i,j}}} \quad (6.4)$$

(6.4)式に示すように、多成分系における有効拡散係数は各成分の濃度、物質移動流束の関数となるが、半径方向に関して一定であると近似する。また、モル分率も

半径方向において一定であると近似する。以上の近似を用いれば、(6.2)～(6.4)式を(6.1)式に代入することで以下の式を得る。

$$\frac{\partial u y_i}{\partial z} = D_i^m \left[\frac{\partial^2 y_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y_i}{\partial r} \right] - \frac{v_s}{r} \frac{\partial r y_i}{\partial r} \quad (6.5)$$

同様に、蒸気相での熱収支から、

$$c H^m \frac{\partial u}{\partial z} + c u C_p^m \frac{\partial T}{\partial z} = \kappa^m \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \kappa^m \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} - c v_s C_p^m \frac{\partial T}{\partial r} - H^m \frac{c v_s}{r} \quad (6.6)$$

を得る。やはり、蒸気相の熱伝導度及び比熱は半径方向に関して一定であると近似した。(6.5)、(6.6)式の初期条件及び境界条件は、

$$z=0 \text{ において、 } x_i = y_i = y_i^0, \quad u = u^0, \quad T = T^0, \quad T^L = T^{L0} \quad (6.7)$$

$$z > 0 \text{ 及び } r = r_s \text{ において、 } y_{is} = K_i x_i, \quad T_s = T_s^L \quad (6.8)$$

で与えられる。

さらに、Fig. 6-1に示す微小区間 dz で熱収支をとれば、気液界面での法線方向速度に関する以下の式を得る。

$$c v_s = \frac{-\sum H_{is} J_{is} - q - \frac{r'}{r_s} l' \frac{dh^m}{dz}}{\sum H_{is} y_{is} - h^m} \quad (6.9)$$

$$J_{is} = -c D_i^m \left[\frac{\partial y_i}{\partial r} \right]_{r=r_s} \quad (6.10)$$

$$q = -\kappa^m \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=r_s} \quad (6.11)$$

また、区間 dz での物質収支から、

$$\frac{dv' y_i}{dz} = \frac{dl' x_i}{dz} = -\frac{r_s}{r} N_i, \quad \frac{dv'}{dz} = \frac{dl'}{dz} = -\frac{r_s}{r} c v_s, \quad (6.12)$$

を得る。

導管内を液膜となって落下する液量は、層流境界層モデルを適用すれば、

$$l' = \frac{1}{r'} \left\{ \frac{C_1^{Lm} M^{Lm} x 10^{-3} g}{16 \mu^L} (r_s^4 - r'^4) - \frac{C_1}{\mu^L} \left[\frac{r'^2 \ln r'}{2} - \frac{r_s^2 \ln r_s}{2} - \frac{r'^2}{4} + \frac{r_s^2}{4} \right] + \frac{C_2}{2} (r'^2 - r_s^2) \right\}, \quad (6.13)$$

$$C_1 = -\frac{C_1^{Lm} M^{Lm} x 10^{-3} g r_s^2}{2}, \quad (6.14)$$

$$C_1 = \frac{C_1^{Lm} M^{Lm} x 10^{-3} g r'^2}{4 \mu^L} + \frac{C_1 \ln r'}{\mu^L}, \quad (6.15)$$

で与えられる。(6.13)～(6.15)式を r_s に対しNewton法で解くことにより、液膜の厚さを計算することができる。以上(6.1)～(6.15)式が、1本の導管内での熱及び物質移動を表す基礎式となる。以降このモデルを、拡散モデルと称する。

(2) 気液平衡比及び物性の推算

水素同位体の非理想性を考慮していないため、気液平衡比は(5.17)式のRaoult型で与えられる。また、純成分の蒸気圧は、(2.14)式で与えられる。蒸気相の状態方程式が第2ビリアル定数の打ち切りによって表現できるならば、蒸気相のモル密度 c_i は、

$$B_i c_i^2 + c_i = \frac{P}{RT}, \quad (6.16)$$

で与えられる¹²。第2ビリアル定数 B_i は、温度の関数として、(2.15)式に与えられている。液相のモル密度は(2.40)式で与えられる。混合物のモル密度に関しては、両相共に、理想溶液として推算した。モル密度以外に、蒸気相の2成分系拡散係数、粘度、熱伝導度、液相の粘度が必要であるが、水素同位体の極低温における物性データは必ずしも充実しておらず、温度の関数として与えられていない。そこで、以下の推算式を用いることとする。

2成分系拡散係数

以下のHirschfelderの式¹³により推算する。

$$c D_{i,j} = 2.2646 \times 10^{-5} \frac{\left\{ T \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right] \right\}^{1/2}}{\sigma_{i,j}^2 \Omega_{D i,j}}, \quad (6.17)$$

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad (6.18)$$

$$\sigma_i = 8.41 (V_{ic})^{1/3}, \quad (6.19)$$

$$\Omega_{D i,j} = f_D (T^*), \quad (6.20)$$

$$T^* = T k / \varepsilon_{i,j}, \quad (6.21)$$

$$\varepsilon_{i,j} / k = \sqrt{(\varepsilon_i / k) (\varepsilon_j / k)}, \quad (6.22)$$

$$\varepsilon_i/k = 0.77T_{ic} \quad (6.23)$$

(6.20) 式の関数 f_D を、 T^* に関する 7 次式として近似し、最小二乗法で係数を決定した。

$$f_D = 4.68852 - 10.5920T^* + 17.1731T^{*2} - 17.7004T^{*3} + 11.5357T^{*4} \\ - 4.57649T^{*5} + 1.00486T^{*6} - 0.0933848T^{*7} \quad (6.24)$$

水素同位体の臨界温度及び臨界容積を Table 6-1 に示した¹⁴。

Table 6-1 Physical properties of hydrogen isotopes

	Normal boiling point (K)	Critical Temperature (K)	Critical volume (m ³ /mol) x10 ⁶	Viscosity at normal boiling point (kg/m.s)x10 ⁷
H ₂	20.39	33.19	67.0	135.0
HD	22.14	35.91	62.8	199
HT	22.92	37.13	61.4	275
D ₂	23.66	38.24	57.7	283
DT	24.38	39.42	57.8	480
T ₂	25.04	40.44	55.3	432

粘度

以下のHirschfelderの式¹⁵により推算する。

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (6.25)$$

$$\Omega_\mu = f_\mu(T^*) \quad (6.26)$$

(6.26) 式の関数 f_μ を、 T^* に関する 6 次式と近似し、最小二乗法で係数を決定した。

$$f_\mu = 4.13078 - 6.01016T^* + 6.08335T^{*2} - 3.74886T^{*3} + 1.39495T^{*4} \\ - 0.288103T^{*5} + 0.0253493T^{*6} \quad (6.27)$$

さらに、混合ガスの粘度はWilkeの方法¹⁶により推算した。

$$\mu^m = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{y_i} \sum_{j=1, j \neq i}^n y_j \phi_{i,j}} \quad (6.28)$$

$$\phi_{i,j} = \frac{\left\{ 1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right\}^2}{\frac{4}{\sqrt{2}} \left\{ 1 + \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/2} \right\}} \quad (6.29)$$

熱伝導度

Euckenの式によれば¹⁷、

$$\kappa = 4.1855 \times 10^{-3} \mu \frac{(0.23892 Cp + 2.48)}{M} \quad (6.30)$$

である。混合ガスの熱伝導度に関しては、Lindsay-Bronleyの方法¹⁸により推算した。

$$\kappa^m = \sum_{i=1}^n \frac{\kappa_i}{1 + \frac{1}{y_i} \sum_{j=1, j \neq i}^n y_j A_{i,j}} \quad (6.31)$$

$$A_{i,j} = \frac{1}{4} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right) \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \left(\frac{1 + C_i/T}{1 + C_j/T} \right)^{1/2} \right]^2 \left(\frac{1 + C_{i,j}/T}{1 + C_i/T} \right) \quad (6.32)$$

$$C_i = 1.47 T_b \quad , \quad C_{i,j} = \sqrt{C_i C_j} \quad (6.33)$$

水素同位体の標準沸点もまた Table 6-1 に与えている¹⁴。

液相の粘度

佐藤らは¹⁹、液体の粘度を以下の実験式で表現している。

$$\log \mu_2^L / \log \mu_1^L = \tau_{\mu 2}^L / \tau_{\mu 1}^L \quad (6.34)$$

$$\tau_{\mu} = f_{\tau} (T/T_c) \quad (6.35)$$

従って、(6.35) 式の関数形が与えられた時、温度 T_1 における粘度 μ_1^L が既知であれば、任意の温度 T_2 における粘度 μ_2^L を推算することができる。佐藤らによって報告されている τ_{μ} を (T/T_c) の 5 次式で近似し、最小二乗法で係数を決定したところ以下の式を得た。

$$\begin{aligned} \tau_{\mu} = & 9.83536 - 46.6706 (T/T_c) + 102.105 (T/T_c)^2 \\ & - 118.710 (T/T_c)^3 + 68.6247 (T/T_c)^4 - 15.1795 (T/T_c)^5. \end{aligned} \quad (6.36)$$

水素同位体の標準沸点における液粘度を、Table 6-1 に示した²⁰。混合液の粘度に関しては、信頼すべき推算法が存在しないため、モル分率による加成性が成り立つものと仮定して値を求めた。蒸気及び液のエンタルピーは、(2.50)、(2.51) 式で与えられている。混合物に関しては、理想溶液を仮定して値を決定した。

(3) 計算手順

塔内組成分布は、(6.7)、(6.8) 式の初期及び境界条件を用いて、(6.5)、(6.6) 式を Crank-Nicolson の方法²¹ で解くことにより求めることができる。(6.5)、(6.6) 式における多成分系の有効拡散係数 \mathcal{D}_i^m 及び気液界面での法線方向速度 v_s は、(6.2) ~ (6.4)、(6.9) ~ (6.11) 式を解くことで与えられる。ところが、 \mathcal{D}_i^m を求めるために (6.2) ~ (6.4) 式を解くには、(6.9) ~ (6.11) 式によって与えられる v_s が必要であり、逆に v_s を求めるために (6.9) ~ (6.11) 式を解くには、(6.2) ~ (6.4) 式によって与えられる \mathcal{D}_i^m 及び (6.2)、(6.3)、(6.12) 式から最終的に決定できる (dh^m/dz) の値が必要となる。そこで、以下の繰り返し計算により、 \mathcal{D}_i^m 、 v_s を決定することにした。

(1) \mathcal{D}_i^m 、 (dh^m/dz) を仮定する。

(2) (6.9) ~ (6.11) 式を解いて v_s を求める。

(3) (6.2)、(6.3)、(6.12) 式より、 $z - \Delta z$ における液組成 x_i 、液流量 l' を求め、さらに、 (dh^m/dz) を求める。

(4) (6.4) 式で、 \mathcal{D}_i^m を求める。

(5) 求め直された \mathcal{D}_i^m 、 (dh^m/dz) と、仮定した値の差がある判定条件以内であれば、次のステップに移る。そうでない場合、(1) に戻り計算を繰り返す。 \mathcal{D}_i^m 、 (dh^m/dz) の初期値としては、以下の値を用いた。

$$[\mathcal{D}_i^m] = \frac{1 - y_i}{n \sum_{j=1, i \neq j} \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad , \quad \text{及び} \quad [dh^m/dz] = 0 \quad (6.37)$$

計算全体の流れは、Fig. 6-2 に示すように、以下となる。

(1) 初期条件を (6.7) 式で設定する。

(2) 気液の物性を (6.16) ~ (6.36) 式で計算する。

(3) 液膜厚さを (6.13) ~ (6.15) 式で求める。

(4) 気液界面における蒸気相の濃度 y_{is} を (6.8) 式で求め、 $z + \Delta z$ における半径方向の蒸気相濃度分布及び温度分布から、(6.5)、(6.6) 式を

Crank-Nicolson法で1回解き、 z での半径方向の蒸気相濃度分布及び温度分布を求める。

(5) 先に記述した方法で、 δ_i^m 、 v_s を決定し、 $z - \Delta z$ における液組成 x_i 、蒸気での平均組成 \bar{y}_i 、液流量 l' 、蒸気流量 v' を求める。

(6) $z = z - \Delta z$ とし、(2)に戻る。

(6.10) 及び (6.11) 式の微係数は、半径方向に差分化した y_i 及び T に対し、

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial r}\right)_{r=r_s} = \frac{3(y_i)_{r=r_s} - 4(y_i)_{r=r_s-\Delta r} + (y_i)_{r=r_s-2\Delta r}}{2\Delta r}, \quad (6.38)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r_s} = \frac{3(T)_{r=r_s} - 4(T)_{r=r_s-\Delta r} + (T)_{r=r_s-2\Delta r}}{2\Delta r}, \quad (6.39)$$

より求めた。導管の内径が5 mm、高さが0.5 mの場合、半径方向及び高さ方向のmeshとしては、20x5000とした。計算を進めると共に液流量が変化することから、(6.13)～(6.15)式で求められる液膜厚さも変化する。しかしながら液膜厚さの変化は、水素同位体の粘度が水の約1/100と小さいために(T a b l e 6-1 参照)、導管の内径と比較すれば十分に小さい。従って、(6.5)、(6.6)式を差分化して解く際に、液膜厚さの変化は考慮しなかった。

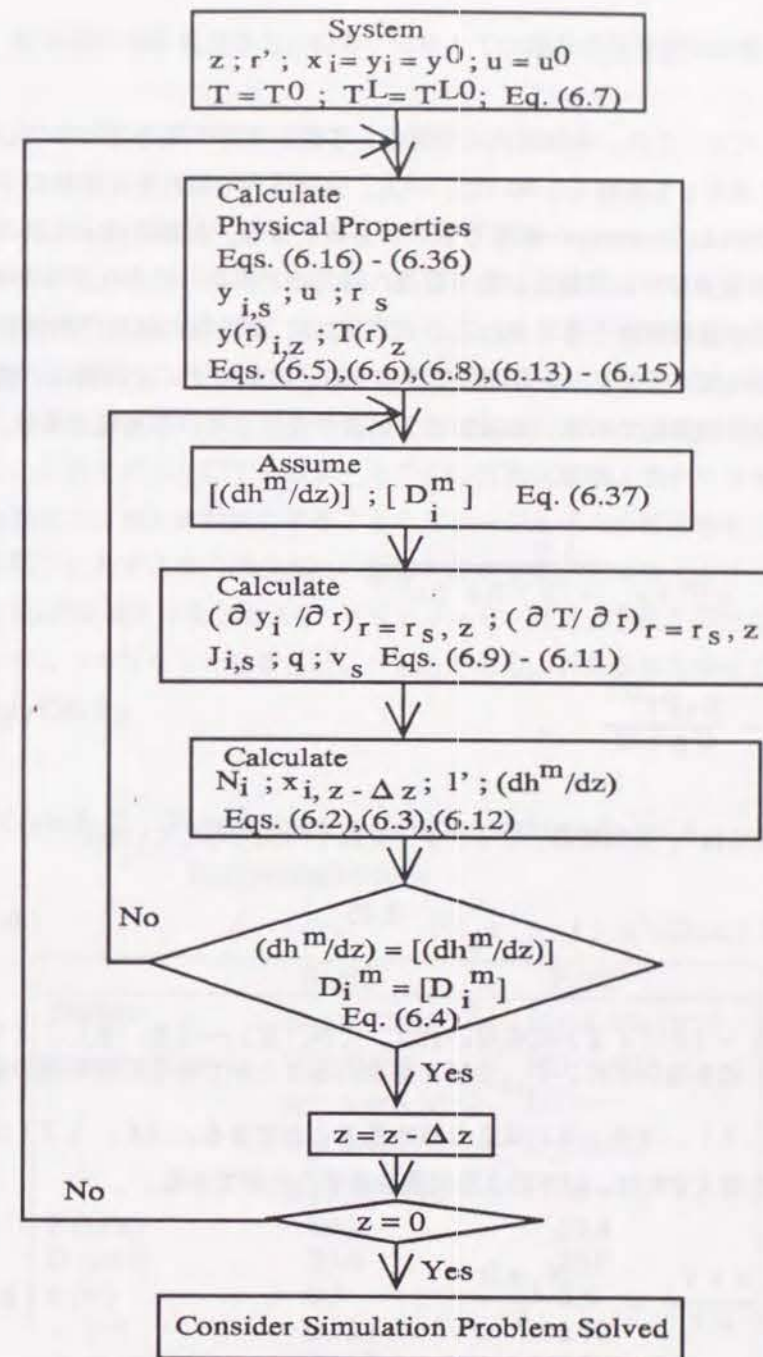


Figure 6-2 Flow chart for calculation of composition distribution within a column.

6・2・1においては、充填塔内の空隙部を多数の導管の集合体とみなして、層流境界層理論を適用して基礎式を導いた。一方、充填塔内の流れを充填物粒子群の周りの流れとみなせば、アナロジー的取り扱いが必要となる。水素同位体蒸気の～20 KにおけるSchmidt数及びPrantl数は、 $Sc \sim 1$ 、 $Pr \sim 0.3$ のオーダーにあり、Chilton-Colburnのアナロジーが適用可能と考えられる。ここでは、蒸気相の熱及び物質移動係数を、Chilton-Colburnのアナロジーを適用して推算する。拡散モデルと同様に、熱及び物質移動抵抗は蒸気相支配であり、気液界面で平衡が成立していると仮定する。Chilton-Colburnのアナロジーによれば、

$$j_D = \frac{f}{2} = \frac{J_D}{c \mathcal{D}^m (y_s - \bar{y}) \text{Re} Sc^{1/3}} \quad (6.40)$$

$$j_H = j_D = \frac{h_t Pr^{2/3}}{C_p c U} \quad (6.41)$$

である。疋田らは⁹、充填塔の j ファクターを以下の式で与えている。

$$j_D = 1.02 \{ dpG / \mu (1 - \varepsilon_p) \}^{-0.35} \quad (6.42)$$

(6.40)～(6.42)式を用いれば、(6.5)～(6.8)、(6.10)、(6.11)式を用いずに、 J_{is} 及び q を求めることができる。その他の値は、(6.2)～(6.4)、(6.9)式より求めることができる。(6.12)式は、気液接触面積 a を導入すれば、以下のように書き直すことができる。

$$\frac{d l x_i}{d z} = \frac{d v \bar{y}_i}{d z} = - \frac{N_i a D}{4} \quad (6.43)$$

\mathcal{D}_i^m 及び v は、拡散モデルと同様の方法で決定することができる。このモデルを以降 アナロジーモデル と称する。

6・3・1 ステージモデルの有用性

第4章及び5章で議論したように、HETPは塔内の液の分散状況、液ホールドアップの増減等、塔内の液流れの状態の影響を受ける。Table 5-3に示すようにステージモデルによる計算結果は微量成分にいたるまで実験結果と良く一致し、その妥当性が証明された。ただし第5章で得た実験データのなかには、分子種によってHETPが異なる傾向を示すデータもわずかながら存在した。本節では、全還流操作を対象に、拡散モデル及びアナロジーモデルの計算結果を、ステージモデルの計算結果及び実験結果に対し比較検討することでステージモデルの有用性を明らかにし、また、HETPに対する塔内の液流れの影響を議論する。Table 6-2は、2つの代表的なRunの実験条件及び結果を、Table 6-3は、上記3つのモデルによりシミュレーションを行なった結果を示したものである。計算条件も併せてTable 6-3に示してある。

Table 6-2 Experimental conditions and results for representative runs

	Run 1	Run2
Bottom composition	H ₂ : 4.92x10 ⁻² HD: 0.491 HT: 9.93x10 ⁻³ D ₂ : 0.437 DT: 1.20x10 ⁻²	H ₂ : 4.60x10 ⁻⁴ HD: 0.526 HT: -- D ₂ : 0.473 DT: --
P (kPa)	80.0	83.4
D (mm)	20.0	20.0
z (m)	0.5	0.5
ε (-)	0.92	0.92
v at bottom (mol/m.s)	0.118	0.215
Top composition	H ₂ : 0.989 HD: 1.06x10 ⁻² HT: 9.5x10 ⁻⁶ D ₂ : 1.0x10 ⁻⁴ DT: 0.0	H ₂ : 0.775 HD: 0.225 HT: -- D ₂ : 1.28x10 ⁻³ DT: --

Table 6-3 Input conditions for simulation models and output specifications

	Run 1	Run 2
Stage model		
Nt	14	18
	H ₂ : 0.987	H ₂ : 0.755
	HD: 1.32x10 ⁻²	HD: 0.245
Top composition	HT: 1.0x10 ⁻⁵	HT: --
	D ₂ : 2.0x10 ⁻⁵	D ₂ : 7.55x10 ⁻⁵
	DT: 2.0x10 ⁻⁸	DT: --
v at top (mol/m.s)	0.166	0.299
Diffusion model		
Number of pipes	20	25
R (mm)	4.47	4.0
	H ₂ : 0.987	H ₂ : 0.722
	HD: 1.27x10 ⁻²	HD: 0.273
Top composition	HT: 2.70x10 ⁻⁴	HT: --
	D ₂ : 3.21x10 ⁻⁴	D ₂ : 4.65x10 ⁻³
	DT: 6.72x10 ⁻⁵	DT: --
v at top (mol/m.s)	0.171	0.298
Analogy model		
dp (mm)	5.0	5.0
a (m ² /m ³)	450	520
	H ₂ : 0.989	H ₂ : 0.777
	HD: 1.10x10 ⁻²	HD: 0.220
Top Composition	HT: 2.69x10 ⁻⁵	HT: --
	D ₂ : 3.21x10 ⁻⁴	D ₂ : 2.50x10 ⁻³
	DT: 3.23x10 ⁻⁶	DT: --
v at top (mol/m.s)	0.173	0.297

塔底組成は、再沸器より発生する蒸気の組成であり、塔頂組成は、凝縮器に流入する蒸気の組成を示している。ステージモデルにおける全理論段数は、再沸器及び凝縮器を含んでいる。すべてのモデルにおいて、シミュレーションでは、塔底組成から計算を始め塔頂組成を求めた。Table 6-4は、拡散モデル及びアナロジーモデルによって得た、Run 1に関する塔底、塔中央、塔頂における有効拡散係数、拡散流束、気

液界面での法線方向速度等を示したものである。拡散モデル及びアナロジーモデルに共通した特徴として、塔底付近の拡散流束が他の部分と比較して大きく、また、拡散流束は上方に向かうにつれて急速に小さくなっていく。拡散モデルとアナロジーモデルとの比較では、アナロジーモデルによる拡散流束の計算値の変化がより小さくなっている。

Table 6-4 Calculated results by diffusion and analogy models at top, center, and bottom of column for Run 1

		Bottom	Center	Top
J _i (mol/m ² .s)	H ₂	-0.1824	-3.599x10 ⁻²	-3.168x10 ⁻³
		-6.918x10 ⁻² *	-0.1171*	-9.160x10 ⁻³ *
	HD	-0.2664	2.504x10 ⁻²	2.922x10 ⁻³
		-0.1131*	9.926x10 ⁻² *	8.749x10 ⁻³ *
	D ₂	0.4265	5.736x10 ⁻³	2.262x10 ⁻⁴
		0.1731*	1.682x10 ⁻² *	3.786x10 ⁻⁴ *
D _i (m ² /s)	H ₂	1.214x10 ⁻⁶	1.018x10 ⁻⁶	1.007x10 ⁻⁶
		1.214x10 ⁻⁶ *	1.023x10 ⁻⁶ *	1.004x10 ⁻⁶ *
	HD	9.953x10 ⁻⁷	1.020x10 ⁻⁶	1.007x10 ⁻⁶
		1.003x10 ⁻⁶ *	1.032x10 ⁻⁶ *	1.007x10 ⁻⁶ *
	D ₂	1.075x10 ⁻⁶	9.609x10 ⁻⁷	9.530x10 ⁻⁷
		1.075x10 ⁻⁶ *	9.694x10 ⁻⁷ *	9.533x10 ⁻⁷ *
u (m/s)		5.230x10 ⁻²	6.509x10 ⁻²	6.617x10 ⁻²
U _s L (m/s)		5.080x10 ⁻² *	6.265x10 ⁻² *	6.475x10 ⁻² *
		3.006x10 ⁻²	4.103x10 ⁻²	4.197x10 ⁻²
v _s (m/s)		-2.976x10 ⁻⁴	-2.603x10 ⁻⁵	-2.069x10 ⁻⁶
		-1.659x10 ⁻⁴ *	-8.031x10 ⁻⁵ *	-5.233x10 ⁻⁶ *

* The values are obtained by the analogy model.

塔底付近では、気液界面での法線方向速度が大きく、物質移動流束に影響を与えることが予想できる。(6.4)式で与えられる有効拡散係数は、(6.37)式による値と比較して、成分によって大きくあるいは小さくなり、その差は塔底付近で1~16%

であった。一方塔上部では、ほとんど差は認められなかった。Table 6-2 及び 6-3 に示されているように、Run 1 の塔頂での主成分 (H_2 、 HD 、 D_2) のモル分率に関して、すべてのモデルはほぼ同様の計算値を与えており、また、実験値ともほぼ一致する。また、塔頂での蒸気流量の計算値も 3 つのモデルでほぼ一致する。ところが、塔頂での微量成分の濃度に関しては異なった計算結果を得る。Fig. 6-3 に、 H_2 のモル分率に対する HT のモル分率をプロットした結果を示した。 H_2 のモル分率が 0.9 を越える塔頂付近で、 HT のモル分率は急速に小さくなることを実験値が示しており、ステージモデルによる計算値は実験値を良くあらわしている。一方拡散及びアナロジーモデルでは、微量成分の挙動に関しては実験値との一致が良好ではない。Fig. 6-4 は、Run 1 に関して、主成分 (H_2 、 HD 、 D_2) の塔内組成変化を示したものである。拡散モデルとアナロジーモデルでは有意な差は認められず、ほぼ同じ計算結果を得ている。やはり、ステージモデルの計算値が、実験値と最も良く一致する。

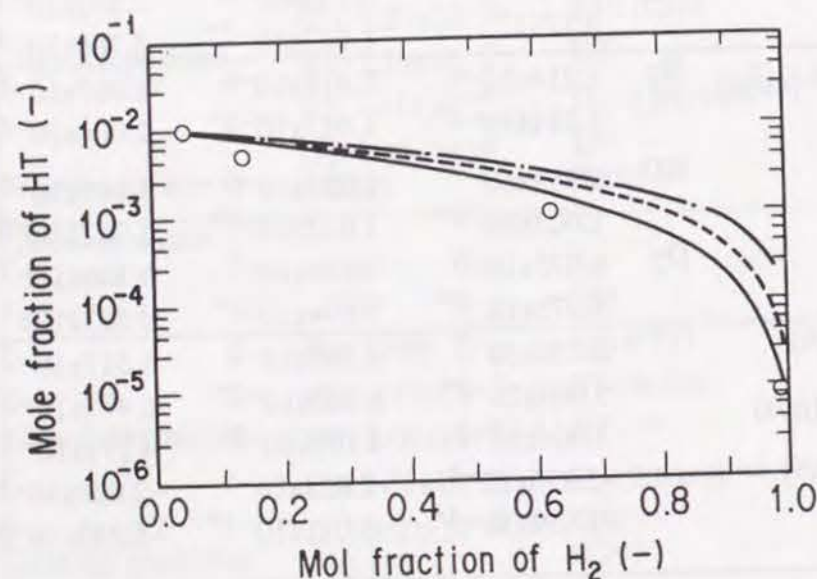


Figure 6-3 Variation of mole fraction of HT within the column against H_2 concentration : —, stage model ; ---, analogy model ; - · -, diffusion model ; ○, experimental observation.

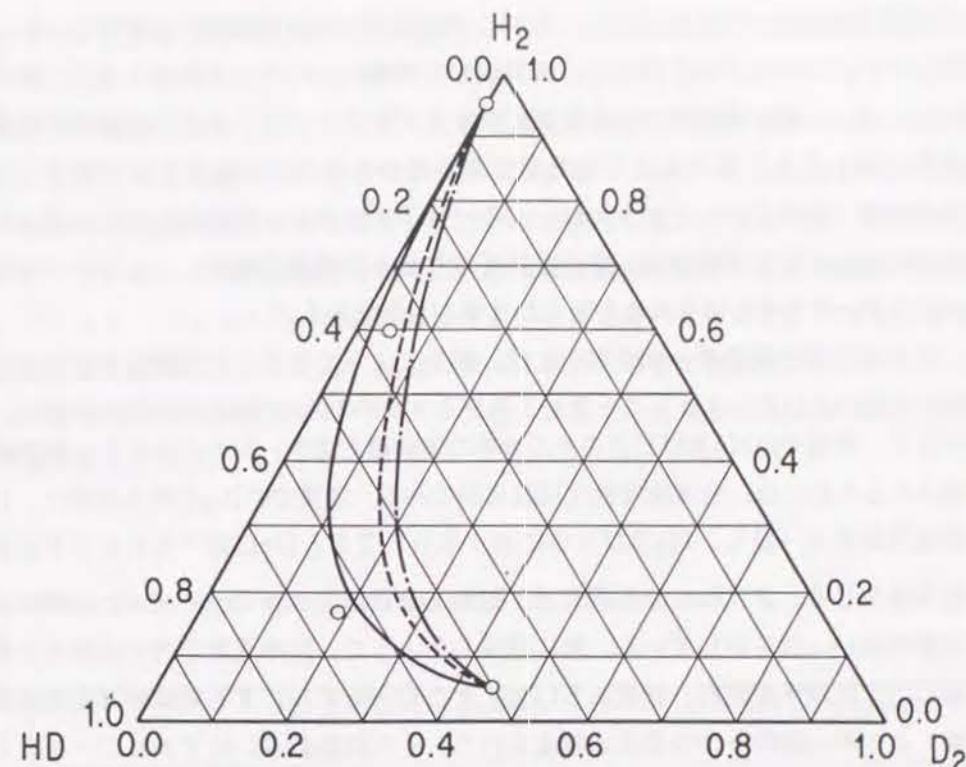


Figure 6-4 Comparison between experimental observation and calculated results in a distillation path for Run 1 : —, stage model ; ---, analogy model ; - · -, diffusion model ; ○, experimental observation.

Bartlitら²²及び著者ら²³の実験では、水素同位体を取り扱う深冷蒸留塔の液ホールドアップは空塔体積の10~15%に達した (Wilkesは²⁴、深冷蒸留塔の液ホールドアップを~20%と報告している。)。この現象は、水素同位体の液密度が小さいことと関係があり、蒸気速度の小さい範囲でも液ホールドアップはあまり減少しない。従って、塔を上昇する蒸気は落下してくる液と向流接触するが、塔内のある部分では液相中を上昇していく状態に近い場合も想定でき、このような流れの状態では液相の混合が激しいことが予想される。本章に示した拡散及びアナロジーモデルでは、液相の混合の影響 (軸方向の混合拡散) を考慮していない。先に記述したように、通常の水あるいは有機溶媒系の蒸留では、物質移動を蒸気相支配とすることに矛盾はない。しかしながら、深冷蒸留塔では操作温度が~20 Kであり蒸気相のモル密度がかなり大きく、液

相の物質移動抵抗が蒸気相に比して必ずしも無視できない可能性も否定できない。拡散及びアナロジーモデルを用いて、微量成分の挙動についても実験値と良く一致させるためには、上記の軸方向の混合拡散に関するパラメータを（あるいは液相の物質移動抵抗に関しても）加えることも考慮する必要があるだろう。一方ステージモデルでは、全理論段数（HETP）というただ一つのパラメータにより実験値と良い一致をみることができる。以上の結果は、多成分系を取り扱う深冷蒸留塔のシミュレーションにおけるステージモデルの有用性を明らかにするものである。

第5章で得た実験データのなかには、成分によってHETPが異なる場合がわずかながら認められた。Table 6-2及び6-3中のRun 2は、その傾向が著しい一例である。塔頂でのH₂及びHDのモル分率の実験値とステージモデルによる計算値を一致させるためには、全理論段数は18段必要である。塔頂でのD₂のモル分率は、15段目の蒸気組成と一致し、H₂及びHDに対するHETPとD₂に対するHETPが異なる結果を生じる。またRun 2の例では、拡散あるいはアナロジーモデルとの計算結果と比較的良好一致を示している。先に議論したように、深冷蒸留塔内では液相の混合が激しいことが予想され、拡散あるいはアナロジーモデルによる実験値（微量成分の挙動）との不一致の一つの要因と考えられた。その拡散あるいはアナロジーモデルと比較的良好一致を示すという結果は、蒸留塔内の液流れの状態が、HETPが分子種に対する依存性を持つことと関連があることを示唆している。しかしながら、Run 2で代表されるHETPの分子種依存性が生じる場合のデータが少なかったために、その条件（蒸気速度の大きいあるいは小さい範囲で認められる等）を特定することはできなかった。あるいは、充填物表面の濡れ特性に関する履歴が影響していることも考えられる。理論段数（HETP）というパラメータは、気液接触面積、物質移動係数という物質移動速度と密接な関係をもつが、塔内の流れの状態（流体混合）とも関連するパラメータであると考えられる。塔内の液流れの状態が上記の履歴現象等により変動するならば、第5章のFig. 5-7及び5-9に示されているHETPの測定値のバラツキの一つの要因にもなるであろう。

6・3・2 塔内蒸気速度及び物性の影響

第5章で議論したように、HETPは蒸気速度にほとんど依存しないことが認められた。また、全還流操作下でステージモデルによるシミュレーションを行なった場合、塔内組成分布は蒸気流量（蒸気速度）にほとんど依存しない。本節では、拡散及びアナロジーモデルによる計算結果を参考に、物質移動速度の観点からこの現象を考察する。シミュレーションに用いた計算条件をTable 6-3に示す。Table 6-3には、蒸気流量の変化に対し、拡散モデルにおける導管の数及びアナロジーモデルにおける気液有効接触面積、両パラメータを、塔頂での組成が同じになるように決定した値を示している。

Table 6-5 Input specifications used for simulation

	H ₂ -HD-D ₂ system		D ₂ -DT-T ₂ system
	Case 1	Case 2	Case 3
Bottom composition	H ₂ : 1.93x10 ⁻³ HD: 0.368 D ₂ : 0.630	H ₂ : 1.93x10 ⁻³ HD: 0.368 D ₂ : 0.630	D ₂ : 7.21x10 ⁻⁴ DT: 0.119 T ₂ : 0.881
D (mm)	20.0	20.0	20.0
z (m)	0.5	0.5	0.5
P (kPa)	93.3	93.3	93.3
ε (-)	0.92	0.92	0.92
v (mol/m.s1)	0.091	0.221	0.080
Calculational conditions for stage model			
Nt	17	17	17
Calculational conditions for diffusion model			
Number of pipes	12	25	12
R (mm)	5.77	4.0	5.77
Calculational conditions for analogy model			
dp (mm)	5.0	5.0	5.0
a (m ² /m ³)	360	480	360

Fig. 6-5は、case 1及び2に対する塔内組成分布を示したものである。拡散モデル及びアナロジーモデル共に、蒸気流量の異なるcase 1とcase 2で塔内組成分布は

ほとんど一致している。また同じ塔底組成から計算を始めた場合、パラメータの値にかかわらず、最終的な塔頂組成は異なるものの、Fig. 6-5に示す組成分布の計算線はほとんど重なることが認められた。塔内組成分布が蒸気流量の影響をほとんど受けないことは、物質移動速度を推算する計算手法からも示すことができる。

(4.19)式に本章で用いている記号及び気液接触面積を導入すれば、HETPは以下の式で表すことができる。

$$HETP = \frac{z}{(N_t - 2)}, \text{ 及び}$$

$$(y_{i,2} - y_{i,N_t}) = \frac{D \int_0^z N_i a \, dz}{4v} \quad (6.44)$$

第4章及び5章では、(6.44)式中の $N_i a$ が蒸気流量に比例して増加することで、HETPが蒸気流量に対して一定となるものと議論した。ここでは、case 1及び2の条件で、さらに蒸気流量を変えてアナロジーモデルによるシミュレーションを行ない、 $N_i a$ の蒸気流量に対する依存性を検討する。HETPが一定ならば、蒸気流量の変化に対して、塔底組成から計算を始めて同じ塔頂組成を得る。よってアナロジーモデルのパラメータである気液接触面積を、同じ塔頂組成を与えるように決定した。Fig. 6-6は、このようにして得た気液接触面積を蒸気流量に対して示したものである。得られた値は、蒸気流量 V の約1/3乗に比例して増加している。(6.40)及び(6.42)式に示されているように、拡散流束は v の0.65乗に比例して増加する。気液接触面積と物質移動速度の積である $N_i a$ が蒸気流量にほぼ比例して増加するならば、気液接触面積は v の0.35乗に比例することとなる。Fig. 6-6は、得られたパラメータ気液接触面積が v の約1/3乗に比例することを示しており、上記議論の妥当性が明らかとなった。馬田らの²⁵実験式によれば、ラシヒリング等の充填物に対しては、気液接触面積は塔内液流量の1/3乗に比例して増加する。本実験データで用いられているDixon Ringに対しても、気液接触面積が v の1/3乗に比例すると考えてよいであろう。

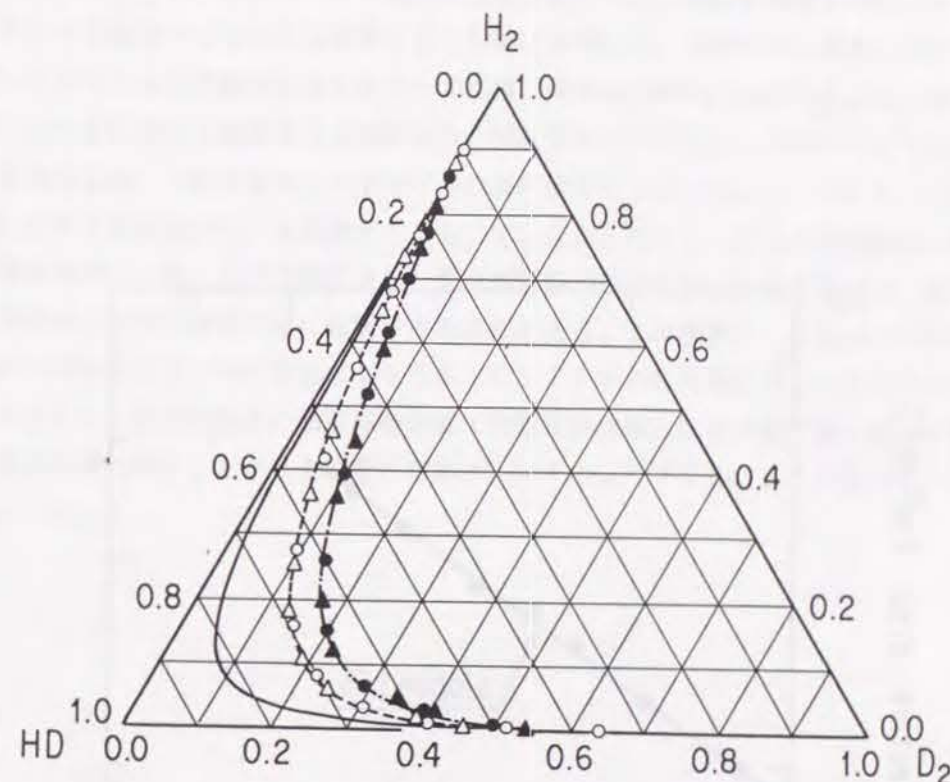


Figure 6-5 Effect of the vapor flow rate on the distillation path : —, stage model ; ●, case 1 for diffusion model ; ▲, case 2 for diffusion model ; ○, case 1 for analogy model ; △, case 2 for analogy model.

Table 6-4に示すcase 3は、 D_2 - DT - T_2 系のシミュレーションを行なったものである。表に示す計算条件は、3つのモデルでほぼ同じ塔頂組成を与えるように決定したものである。H-D系とD-T系を比較した場合、気液接触面積が物性の影響を受けずほぼ等しければ、全理論段数(HETP)も等しくなることが認められる。著者らが、H-D系とD-T系で行なった蒸留実験では²³、系によるHETPの

差は認められなかった。水素同位体の物性は、分子種間でかなり異なっている（例えば、 T_2 の表面張力は H_2 の約2.5倍である²⁰。）。しかしながら、著者らが行なった蒸留実験結果及びここで得た計算結果から、気液接触面積が水素同位体分子種間の物性の差の影響を受けず、HETPに対する物性の影響があらわれないものと考えられる。

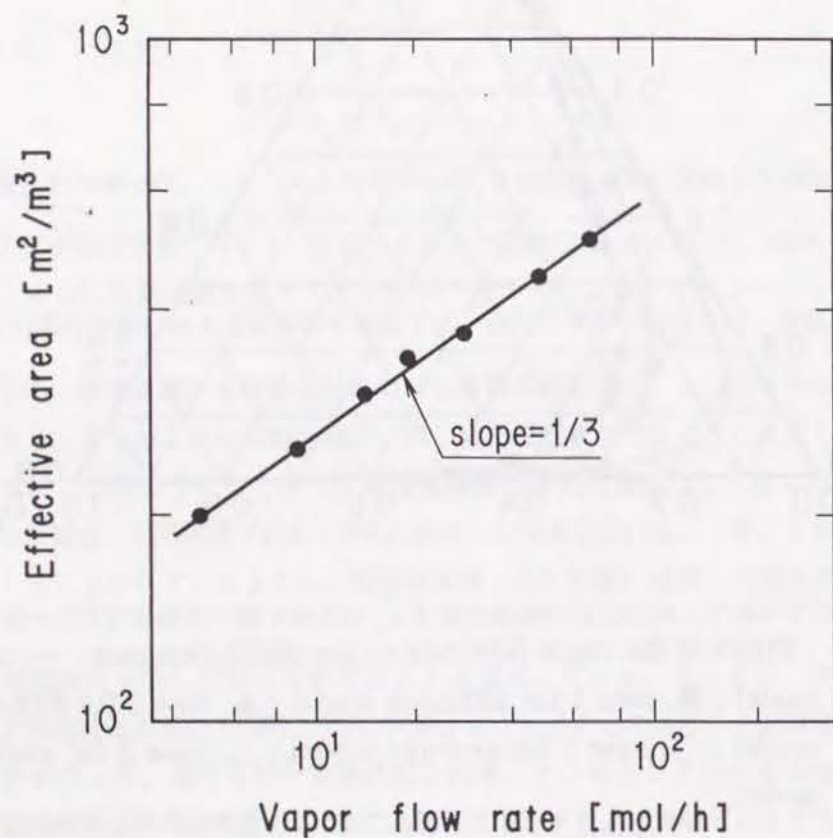


Figure 6-6 Estimated effective interfacial area in the case where separation performance is unchanged against the vapor flow rate.

6・4 結言

層流境界層理論から導かれる拡散モデル及びChilton-Colburnのアナロジーから導かれるアナロジーモデルを用いて深冷蒸留塔内の物質及び熱移動速度を推算し、ステージモデルによるシミュレーション結果と比較することで、物質移動速度の観点からHETPの各種因子に対する依存性をより詳細に検討した。拡散モデルあるいはアナロジーモデルにより実験値を良くあらわすには、深冷蒸留塔内の液相の混合等に関するパラメータの導入も考慮する必要がある、HETPというただ一つのパラメータにより実験値と良く一致するステージモデルの有用性が明らかとなった。HETPの分子種に対する依存性が生じる実験データもわずかながら存在し、塔内の液流れの状態に影響を受けていることが予想できた。深冷蒸留塔内の液流れの状態の変化は、充填物表面の濡れ特性の履歴現象に起因する可能性がある。この現象は、HETPの測定値がバラつきを示す一つの要因になりうる。HETPが蒸気流量に対し一定に保たれる理由として、塔内の総括の物質移動速度（物質移動速度と気液接触面積の積）が蒸気流量にほぼ比例するという先の章の考察が、アナロジーモデルによる計算結果から明らかとなった。

使用記号

a	: 気液接触面積 (m^2/m^3)
B	: 第2ビリアル定数 (m^3/mol)
c	: モル密度 (mol/m^3)
C_p	: 比熱 ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$)
D	: 塔径 (m)
\mathcal{D}_i^m	: 多成分系における有効拡散係数 (m^2/s)
$D_{i,j}$: 2成分系拡散係数 (m^2/s)
dp	: 充填物と同じ表面積を持つ球の直径 (m)
f	: 摩擦係数 (-)
G	: 質量流量 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
g	: 重力加速度 (m/s^2)
H	: 蒸気相のエンタルピー (J/mol)
h	: 液相のエンタルピー (J/mol)
h_t	: 熱伝達係数 ($\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)
K	: 気液平衡比 (-)
k	: ボルツマン定数 (J/K)
j_D	: 物質移動に関する j ファクター (-)
j_H	: 熱移動に関する j ファクター (-)
J	: 単位表面積あたりの拡散流束 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
l	: 充填塔円周の単位長さあたりの液流速 ($\text{mol}/\text{m} \cdot \text{s}$)
l'	: 導管円周の単位長さあたりの液流速 ($\text{mol}/\text{m} \cdot \text{s}$)
M	: 分子量 (g/mol)
N	: 単位表面積あたりの物質移動流束 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
N_t	: 全理論段数 (-)
P	: 圧力 (Pa)
Pr	: プラントル数 (-)
q	: 気液界面における熱流束 ($\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
R	: 気体定数 ($\text{Pa} \cdot \text{m}/\text{mol} \cdot \text{K}$)
Re	: レイノルズ数 (-)
r	: 半径 (m)
r'	: 導管の半径 (m)

Sc	: シュミット数 (-)
T	: 温度 (K)
T_b	: 標準沸点 (K)
T_c	: 臨界温度 (K)
u	: 蒸気速度 (m/s)
U_s^L	: 液膜の表面における速度 (m/s)
V_c	: 臨界容積 (m^3/mol)
v	: 充填塔円周の単位長さあたりの蒸気流速 ($\text{mol}/\text{m} \cdot \text{s}$)
v'	: 導管あるいは充填塔円周の単位長さあたりの蒸気流速 ($\text{mol}/\text{m} \cdot \text{s}$)
v_s	: 気液界面における法線方向速度 (m/s)
x	: 液相でのモル分率 (-)
y	: 蒸気相でのモル分率 (-)
\bar{y}	: 蒸気相での平均モル分率 (-)
z	: 高さ (m)
ε	: 分子間の最低エネルギー (J)
ε_p	: 空隙率 (-)
κ	: 熱伝導度 ($\text{J}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)
μ	: 粘度 ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$)
σ	: 衝突直径 (nm)
Ω	: 衝突積分 (-)

添え字 (上付き)

L	: 液相
m	: 混合物
0	: 初期値

添え字 (下付き)

i	: 成分
s	: 気液界面

1. 化学工学協会, : "化学工学便覧", 丸善, 1978 ; p. 638.
2. A. Ito and K. Asano, : Chem. Eng. Sci., 37, 1007 (1982).
3. idem, : J. Chem. Eng. Japan, 15, 181 (1981).
4. H. Kosuge and K. Asano, : J. chem. Eng. Japan, 15, 268 (1982).
5. 小菅人慈, 浅野康一, : 化学工学論文集, 10, 1 (1984).
6. H. Kosuge and K. Asano, : J. Chem. Eng. Japan, 17, 400 (1984).
7. H. Kosuge, J. Matsudaira, K. Aoki and K. Asano, : J. Chem. Eng. Japan, 23, 593 (1990).
8. H. Kosuge, J. Matsudaira and K. Asano, : J. Chem. Eng. Japan, 24, 455 (1991).
9. 疋田晴夫, 前田道宏, 梅村実, : 化学工学, 28, 214 (1964).
10. 佐藤恒之, 米本年邦, 只木禎力, : 化学工学論文集, 9, 509 (1983).
11. 佐藤恒之, 堤英伸, 米本年邦, 只木禎力, : 化学工学論文集, 11, 574 (1985).
12. P. C. Souers, : "Cryogenic Hydrogen Data Pertinent to Magnetic Fusion Energy",
Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-52628, Livermore, Calif. 94550,
1979 ; p. 13.
13. J. O. Hirschfelder et al., : Chem. Reviews, 44, 222 (1949).
14. H. M. Roder, G. E. Childs, R. D. McCarty and P. E. Angerhofer, : "National Bureau of
Standards Technical Note", 641 1973 ; p. 87.
15. J. O. Hirschfelder et al., : Chem. Reviews, 44, 205 (1949).
16. C. R. Wilke, : J. Chem. Phys., 18, 517 (1950).
17. A. Eucken, : Forschung, 11, 6 (1940).
18. A. L. Lindsay and L. A. Bronley, : Ind. Eng. Chem., 42, 1508 (1950).
19. 佐藤一雄, : 化学工学, 18, 266 (1954).
20. H. M. Roder, G. E. Childs, R. D. McCarty and P. E. Angerhofer, : "National Bureau of
Standards Technical Note", 641 1973 ; p. 46.
21. 化学工学協会, : "化学工学プログラミング演習", 培風館, 1976 ; p. 181.
22. J. R. Bartlit, R. H. Sherman and R. A. Stutz, : Cryogenics, 19, 275 (1979).
23. T. Yamanishi et al., : Fusion Technology, 14, 489 (1988).
24. W. R. Wilkes, : CONF-75-0989, p. IV-266 (1976).
25. 馬田次郎, 篠原久, 椿原元, : 化学工学, 27, 978 (1963).

7・1 緒言

核融合炉燃料サイクルの水素同位体分離システムのひとつの特徴として、第1章で記述したように、処理流量が比較的小さいことから、塔径は2~5 cm程度となる¹。従って、基礎実験に使用している蒸留塔と比較して塔径においては遜色なく、スケールアップが比較的容易であることが推察できる。しかしながら、充填高さについては、実規模蒸留塔では4~5 mに達し、充填高さ50 cmの塔によって得た基礎データの適用性を検証しなければならない。核融合炉の燃料ガス精製・循環システムにおける水素同位体分離システムの最終目標である、高純度D₂、T₂を得、Tを含まないHを除去することの実証も必要となる。米国ロスアラモス研究所(LANL)のTSTA (Tritium Systems Test Assembly) は、4本の実規模深冷蒸留塔から構成される水素同位体分離システムを中心に、核融合炉燃料ガス精製・循環システムを模擬した現在世界で唯一の実証試験施設である。このLANLのTSTAに著者が派遣され、深冷蒸留実験の計画、実施、結果の整理・解析を中心に行なった。

本章では、上記深冷蒸留実験の結果を記述する。4本の塔のうち単塔及び2塔カスケードを用いた分離特性実験と、4塔カスケードによるH-D-T系6成分の分離実証試験を通じて得た実規模蒸留塔の分離特性を議論するとともに、基礎実験データとの比較から、深冷蒸留塔のスケールアップに関する問題も検討する。

LANLのTSTAは、燃料ガス精製システムと水素同位体分離システムを中心に、分析系、移送ポンプ系、不純物添加系、廃ガス処理系等から構成されている²。システム全体の概念構成を、Fig. 7-1に示した。不純物(CH_4, N_2)を添加した水素同位体ガスは、移送ポンプにより燃料精製システムに送られる。燃料精製システムは、不純物を除去するための低温吸着ベッド(モレキュラーシーブを充填し、液体窒素温度で運転される。)と、トリチウム化メタン等を還元してトリチウムを回収する高温ウランベッドから構成されている¹。不純物を除去した水素同位体ガスは同位体分離システムへ送られる。同位体分離システムでは、核融合炉燃料にとって不純物となるH e及びH(H_2 及びHDの分子形となる。)を除去して廃ガス処理系に送ると共に、高純度 D_2 、 T_2 を製品として取り出す。

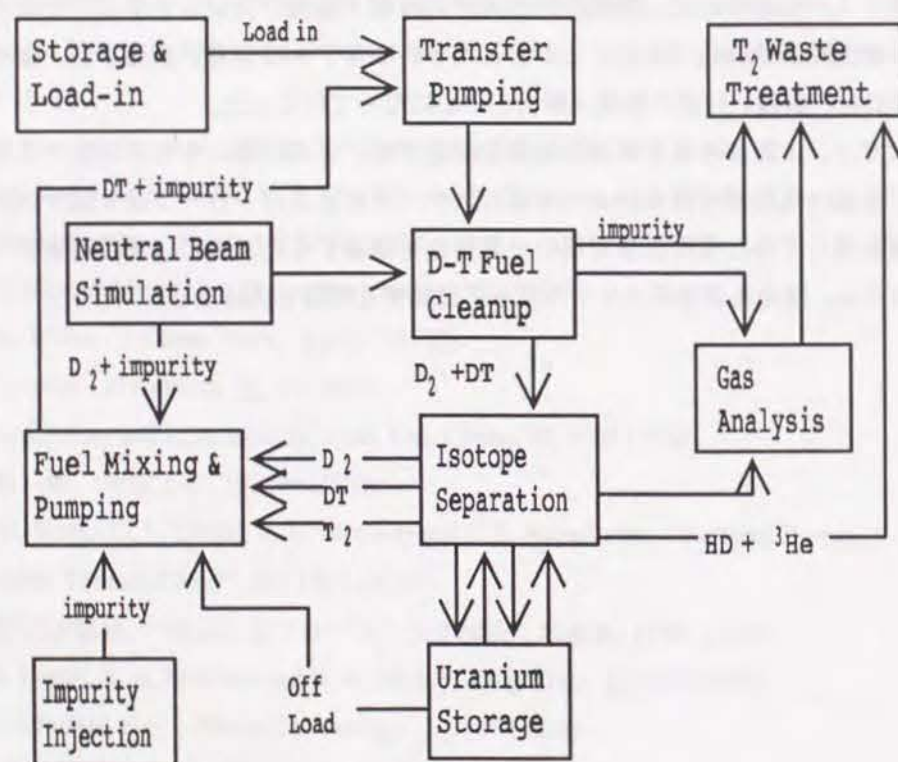


Figure 7-1 Main process flow paths for the integrated fuel loop at TSTA.

同位体分離システムは、Fig. 1-4に示すように4本の深冷蒸留塔から構成されており、プラズマから排出される水素同位体ガス15 mol/h ($\text{H:D:T}=1\%:49.5\%:49.5\%$)及び中性粒子入射装置から送られてくる水素同位体ガス10 mol/h ($\text{H:D:T}=1.5\%:98\%:0.5\%$)を処理するように設計している。核融合実験炉規模では、プラズマから排出される水素同位体ガスは約100 mol/hと予測されており³、TSTAの処理流量の約6倍である。しかしながら、実験炉段階では連続ではなく断続的運転となることから、その燃料ガス精製・循環システムの水素同位体分離システムはTSTA程度の規模となる。

Fig. 7-2に、TSTAの水素同位体分離システムのより詳細な流路図を示した。4本の深冷蒸留塔に水素同位体を供給するために、5基のウランベッドを設置している。Column (1)塔頂からColumn (2)へのフィード供給は移送ポンプにより行なわれるが、Column (1)からColumn (3)、Column (2)からColumn (4)へのフィード供給用には移送ポンプがなく、蒸留塔間の圧力差でフィードが供給される。4本の蒸留塔の主な仕様をTable 7-1に示した¹。充填高さは3.2~4.1 m、塔内径は19~38 mmであり、充填物には4.4 mmのHeli-Pakを共通して用いている。各蒸留塔には、フィード及び塔頂、塔底の製品抜き出し配管、2~4箇所のカンプリング配管を設置している。各塔のフィード位置は、Table 7-1に示している。

蒸留塔の基本的構造は、第5章で記述したH-D-T系分離実験装置と同一である。4本の蒸留塔は断熱のために真空容器内に設置されており、断熱材で塔外面を覆うと共に、周囲に液体窒素槽を配置している。凝縮器には、外面に冷媒ヘリウム配管を巻つけ銀鍍づけしてある。また内部には銅製のフィンを取付け、伝熱面積を大きくしている。Table 7-1にあるように、充填部容積が実験室規模の蒸留塔と比較してはるかに大きいものの、凝縮器容積は塔全体の容積のなお $\sim 1/2$ を占めている。再沸器は、シースヒータを巻つけ銀鍍づけした構造である。トリチウム放出事故等を想定した場合、蒸留塔内のトリチウムインベントリーは極力少ない方が望ましい。また、蒸留塔への初期送荷トリチウム量を減らす観点からも、トリチウムインベントリーが少ない方が望ましい。塔内のトリチウムインベントリーを減らすには、再沸器液量を減らすことが有効である。再沸器の液量を制御するためにその液深を測定する必要があるが、水素同位体の液密度が小さいことから、測定値に対する液面の揺れ等の誤差を少なくするにはある程度の液深が必要である。再沸器液量を減らし、かつある程度の液深を得るという2つの条件を満たすために、再沸器構造を内側が空洞の2重円筒型としている。

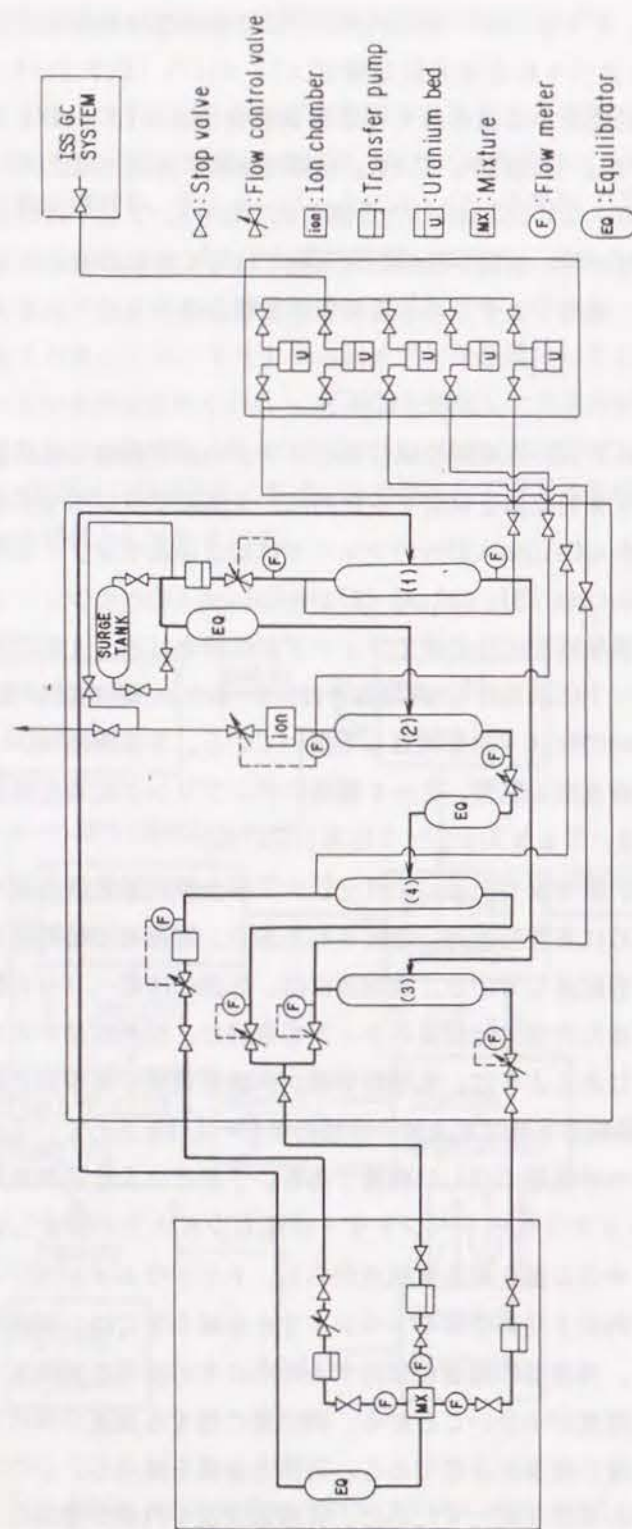


Figure 7-2 Flow diagram of the column cascade at TSTA.

Table 7-1 Specifications of four distillation columns

	Column (1)	Column (2)	Column (3)	Column (4)
Inner diameter (mm)	28.4	19.3	25.0	38.0
Packed height (m)	4.11	4.06	3.20	4.11
Volume ($\text{m}^3 \times 10^{-4}$)				
Packed section	24.94	11.34	13.09	43.55
Condenser	19	17	19	57
Reboiler	5	5	5	5.8
Feed position from bottom of the column (m)	1.45	1.25	2.31	1.95
Packing material	Heli-Pak (SUS-316) 4.4 x 4.4 x 2.3 mm			

実験室規模の蒸留塔では、塔全体を常温から ~ 20 Kまで冷却するために、ヘリウムガスを充填して塔内を循環させ冷却する、あるいは、水素を供給し、液化した水素が再び蒸発するときに奪う蒸発潜熱で冷却するという方法を採用した。実規模蒸留塔では、 ~ 4 mの充填部をより効果的に冷却するために、以下の方法を用いている。充填部に直接ヘリウム配管を巻きつけるのは、充填部の径が $2 \sim 5$ cmと細いために、技術上極めて困難である。そこで、充填部と平行にかつ接触するように冷媒ヘリウム配管を設置し、その上に銅線を巻つけ銀鍍づけしている。

蒸留塔各部の温度測定には白金測温抵抗体を、圧力、充填部の圧力損失及び再沸器の液深測定のために静電容量式圧力計を、流量測定には質量流量計を使用している。塔内蒸気流量は、再沸器ヒータの出力と、再沸器に存在する水素同位体混合液の蒸発潜熱から求めた。

7・3 実験手法

7・3・1 単塔実験

単塔実験は、Fig. 7-2に示す4本の蒸留塔のうち先頭のColumn (1)を用いて、全還流操作及び連続操作（塔頂及び塔底から製品を抜き出して再びフィードとして供給する。）で行なった。全還流操作においては、Column (1)の塔頂及び塔底に設置されている流量調節弁を出来るかぎり閉じると共に、Column (3)及びColumn (4)の出口に設置されている仕切弁で、最終的にColumn (1)の塔頂及び塔底流路を仕切ることとした。連続操作では、Column (1)の塔頂流と塔底流はそれぞれColumn (2)、(4)及びColumn (3)を流通して合流し、常温で操作される同位体平衡器を通った後にColumn (1)のフィードとして供給される。従って、フィード流は同位体平衡組成となっている。Column (1)のみを実験で使用するために、他の3本の塔には冷媒ヘリウムガスを供給せず、液体窒素温度に保った。

蒸留実験は、H-D系及びD-T系で行なった。H-D系の実験では、H:D=50%:50%の組成のガスを、常温で操作する同位体平衡器を通してシリンダーより外部から供給した。D-T系の実験では、ウランベッドに既に貯蔵されているD-Tガスを、ベッドを昇温して塔に供給した。供給した水素同位体ガス量は20.1 molであり、その組成はH:D:T=0.59%:52.52%:46.89%であった。トリチウム量は約56 gとなる。

実験手順は以下である。真空容器及び塔を 10^{-1} Paにまで排気し、液体窒素の供給とヘリウム冷凍機の運転を開始する。凝縮器及び充填部が ~ 20 Kまで冷却されたならば、H-DガスあるいはD-Tガスを供給する。凝縮器及び充填部で液化した水素同位体が再沸器に落下し所定の液量を得た時点でヒータの加熱を開始し、全還流操作で蒸留実験を開始する。ヘリウム冷凍機の運転開始後、再沸器に所定の液量を得るまでに約8時間を要した。第5章で記述したように、実験室規模の蒸留塔では、蒸留実験開始前にフラiddینگを生じさせることで充填部を再沸器内の液で満たし、プレフラiddینگの効果をjえていた。実規模蒸留塔では、充填部容積が再沸器と比較してずっと大きいために、上記の方法を取ることができない。しかしながら、塔に供給した水素同位体が充填部で液化するために、充填物表面を濡らしプレフラiddینگに近い効果は得られていると考えることができる。全還流操作下で塔が定常到達後（約2時間を要した。）、すべてのサンプリング箇所からサンプルを抜き出し、ガスクロマトグラフにより分析する。その後、再沸器ヒータ出力を増加させて塔内蒸気速度を大きくし、塔が定常到達後組成分布を測定する。以上の一連の全還流実験が終了後、連続操作に流路を設定し、蒸留実験を続行した。連続操作下での実験は、還流比をパラメ

ータに（塔頂流量及び再沸器ヒータ出力を変える。）分離特性を測定した。また、還流比のステップ変化に対する塔の動特性測定を行なった。

7・3・2 2塔カスケード実験

2塔カスケード実験は、Column (1)及びColumn (3)を用いて行なった。カスケード構成はFig. 5-5と同一となる。Column (1)の塔頂流は、Column (2)、Column (4)を通過後再びフィードとして循環する。単塔実験と同様に、使用しないColumn (2)及びColumn (4)には冷媒ヘリウムガスを供給せず、液体窒素温度に保った。カスケードの分離特性は、両塔の還流比をパラメータに測定を行なった。カスケードにウランベッドから供給した水素同位体ガスは35 molであり、その組成は、H:D:T=11.5%:76%:12.5%であった。トリチウム量は26 gとなる。Column (1)の塔底からColumn (2)に供給するフィード流中の分子種は D_2 、DT、 T_2 でほとんどHを含まないことから、Column (3)に関しては、D-T系の蒸留を行なうことになる。

実験手順は、単塔実験と同様である。塔及び真空容器を排気後、液体窒素の供給とヘリウム冷凍機の運転を開始する。塔が ~ 20 Kに冷却されたならばH-D-Tガスを供給する。両塔の再沸器に所定の液量を得た後、流量を調節してカスケード操作を開始する。流量が安定した後、再沸器ヒータの加熱を開始し、還流比をパラメータに定常状態での塔内組成分布を測定した。

4塔を連結したカスケード実験は、T S T Aのすべての装置を稼働して行なうシステム全体の実証試験のなかで行なった。以下に試験の概略を記す^{4, 5, 6}。

初めに、蒸留塔、真空容器を排気後、液体窒素の供給とヘリウム冷凍機の運転を開始する。次にウランベドを昇温し、システムに水素同位体ガスを供給する。ウランベドからの水素同位体供給が終了後、さらにトリチウムガスをシリンダーから系内に供給した。最終的に、システムに供給した水素同位体量は78.5 molであり、その組成はH:D:T=7.1%:69.6%:23.3%であった。トリチウム量は109 gである。蒸留塔に水素同位体ガスを供給している間、燃料ガス精製システムの低温吸着塔に液体窒素を供給し、さらに液体窒素温度ではモレキュラーシーブがある程度の水素同位体を吸着することより、H₂ガスを供給して水素同位体に対して飽和状態にした。

4本の塔の再沸器に所定の液量を得た後、各々の塔を連結し流量を設定する。流量が安定した後、再沸器ヒータの加熱を開始する。以上の操作で深冷蒸留塔カスケードが稼働したならば、燃料ガス精製システムとの連結を開始する。水素同位体ガスの流れは、深冷蒸留塔カスケード→移送ポンプ系→燃料ガス精製システム→深冷蒸留塔カスケードとなり、循環ループが形成される。循環ループが形成されたならば、深冷蒸留塔カスケード下流に、不純物(N₂, CH₄)を添加する。添加した不純物は、燃料ガス精製システムで除去され、水素同位体ガスのみが(トリチウム崩壊に伴う若干のHeを含む。)深冷蒸留塔カスケードに送られる。以上一連の操作により、T S T Aシステム全体の循環ループが形成された。この循環ループを保持し、6日間連続してシステム全体の実証試験を行なった。

6日間の連続運転のなかで、トリチウム崩壊によって生成した³He及び核融合炉燃料としての不純物Hを(H₂及びHDの分子種として)Column (2)塔頂から断続的に抜き出し除去した。除去した³He及びHの積算量は、³Heが0.16 mol、Hが1.78 molであった。また、HDの分子形でHと共に除去されたDの量は、0.51 molであった。系のインベントリーの組成は、最終的に、H:D:T=5%:71%:24%となった。また、試験の最後に、Column (3)の塔底より、12 gの高純度トリチウムを取り出した。

7・4・1 H E T Pの決定法

(1) 全還流操作

H E T Pの正確な定量的評価を行なうためには、第5章で記述したように、水素同位体系の非理想性、熱収支を考慮した解析モデルを用いる必要がある。～4 mの充填高さを持つ実規模深冷蒸留塔では、塔頂あるいは塔底での微量成分の検出ができず(トリチウムを含まない分子種、H₂、D₂等の分析限界は、100～500 ppmであり、塔頂あるいは塔底では検出不可能となる。)、塔頂及び塔底での実験値と一致するように全理論段数を決定するという通常の方法を取ることができなかった。そこで、以下の方法でH E T Pを決定した。今、充填高さ4 mに対し、塔底より50 cmの位置にあるサンプリングポイント及び塔頂より50 cmの位置にあるサンプリングポイントから抜き出したガスについては、微量成分の検出が可能であったものとする。この2箇所のサンプリングポイントでの実験値から、塔中央部3 mに対応する理論段数を決定することができる。もし、その値が60段であれば、他の部分でもH E T Pの値が一定であると仮定することにより、塔の持つ全理論段数を80段と決定することができる。H E T Pの決定法にこのような不確定性を持つため、本章では、水素同位体の非理想性、熱収支を考慮しない単純化モデルを用い、H E T Pの定性的特性を中心に議論する。本実験では、Column (1)による単塔実験及びColumn (1)、(3)による2塔カスケード実験でH E T Pを測定したため、Column (2)において重要となる微量のトリチウム(H T)に注目する必要はない。また、2塔カスケード実験で使用した水素同位体ガス中のトリチウム濃度が～12%であったことから、トリチウム濃度が100%近くなり崩壊熱が問題となる条件にもない。従って、本実験条件に対しては、非理想性及び熱収支を考慮しない単純化モデルを用いても、両パラメータを考慮したモデルと比較して、同様の計算結果を与える理論段数が～5段少なくなる程度である。つまりH E T Pの値としては5～6%程度の差となり、上記単純化モデルを用いても定性的議論には充分であり、定量的考察にもある程度耐えうるものと考えられる。

定常状態における各段での物質収支から、(5. 1)～(5. 3)及び(5. 17)式の基礎式を得る。塔内組成分布は、上記基礎式を逐次段計算法⁷で解くことにより求めることができる。

(2) 連続操作

連続操作における基礎式は、水素同位体の非理想性及び熱収支を考慮しない場合、(5. 8) 式で与えられる。従って、(5. 8) 式をトリダイアゴナル法⁸で解くことで塔内組成分布を得、HETPを決定することができる。ところが連続操作においても、ガスクロマトグラフの分析限界から、塔頂流及び塔底流中のトリチウムを含まない分子種の微量成分を検出できなかった。塔の全理論段数が80段近くある場合、(5. 8) 式を解いて得られる塔頂流及び塔底流中の主成分濃度は、全理論段数を±5段程度変化させても大きな影響は受けない（もちろん、微量成分は大きく変化する。）。すなわち、全理論段数を、75段あるいは85段としても、実験誤差範囲内で、主成分に関する実験値と計算値は一致し、HETPを決定することができない。一方、塔頂あるいは塔底での全成分の濃度が与えられれば、(5. 8) 式は逐次段計算法で解くことができ、その場合、実験値と最も良く一致する全理論段数を一意的に決定することができる。そこで、以下の手順でHETPの決定を行なった。

(1) 全理論段数及びフィード段を仮定し、(5. 8) 式をトリダイアゴナル法で解く。

(2) 微量成分については(1)で得た計算値を、主成分については実験値を用い、逐次段計算で(5. 8) 式を解く。

(3) 全理論段数及びフィード段を、実験値と最も良く一致するように決定する。

(4) 得られた全理論段数とフィード段により、(5. 8) 式を再びトリダイアゴナル法で解く。

(5) 以上(1)～(4)を逐次段計算法とトリダイアゴナル法で、全理論段数とフィード段が一致するまで繰り返し、HETPを決定する。

7・4・2 動特性解析

HETPの決定と同様に、塔あるいは塔カスケードの基本的な動的挙動を得ることを目的とし、水素同位体系の比理想性及び熱収支を考慮しない単純化モデルを用いることとする。また、塔全体の液ホールドアップが大きいために、凝縮器の蒸気ホールドアップの寄与は低下する。従って、凝縮器の蒸気ホールドアップも無視できるものとした。各段での物質収支をとれば、(5. 13)～(5. 17)式をえる。ただし、(5. 13)式において、 $H_{v1}=0$ である。

Table 7-2 Variation of experimental conditions

	Lead column	Second column
Output of reboiler heater (W)	20→20	23→18
Flow rate Top (mol/h)	7.9→2.6	12.0→1.3
Bottom	14.5→2.4	2.5→1.1

実験では、還流比のステップ変化に対し動特性を測定した。Fig. 7-3は、2塔カスケード操作において、Table 7-2に示す還流比のステップ変化を行なった時の塔の圧力及び再沸器液深の変化を示したものである。還流比のステップ変化に対し再沸器液量も変化しており、また、その応答は速く数分で定常値に達することが示されている。第5章で記述した実験室規模の蒸留塔を用いた実験では、スタートアップ時の動特性変化を測定したが、再沸器液量の変化はほとんど認められなかった。実規模蒸留塔では、充填高さが大きいために、充填部の液ホールドアップが再沸器液量よりもはるかに大きい。充填部の液ホールドアップのわずかな変化でも、再沸器液量の明確な変化として現われた。動特性解析モデルでは、蒸留塔各部の液ホールドアップが一定であるとの仮定を用いており、Fig. 7-3に示す液ホールドアップの変化を考慮することができない。そこで、以下の仮定により、近似的に液ホールドアップの変化を考慮することを試みた。

(1) 液ホールドアップの変化は組成分布の変化に対して迅速であり、還流比のステップ変化に対応して液ホールドアップもステップ変化するとみなすことができる。

(2) 再沸器の液ホールドアップの変化量だけ、充填部各段の液ホールドアップがステップ状に均一に変化する。例えば、再沸器の液ホールドアップが2 mol増加した場合、充填部の理論段数が82段ならば、各段から0.025 molずつ再沸器に液が落下してきたものと仮定する。

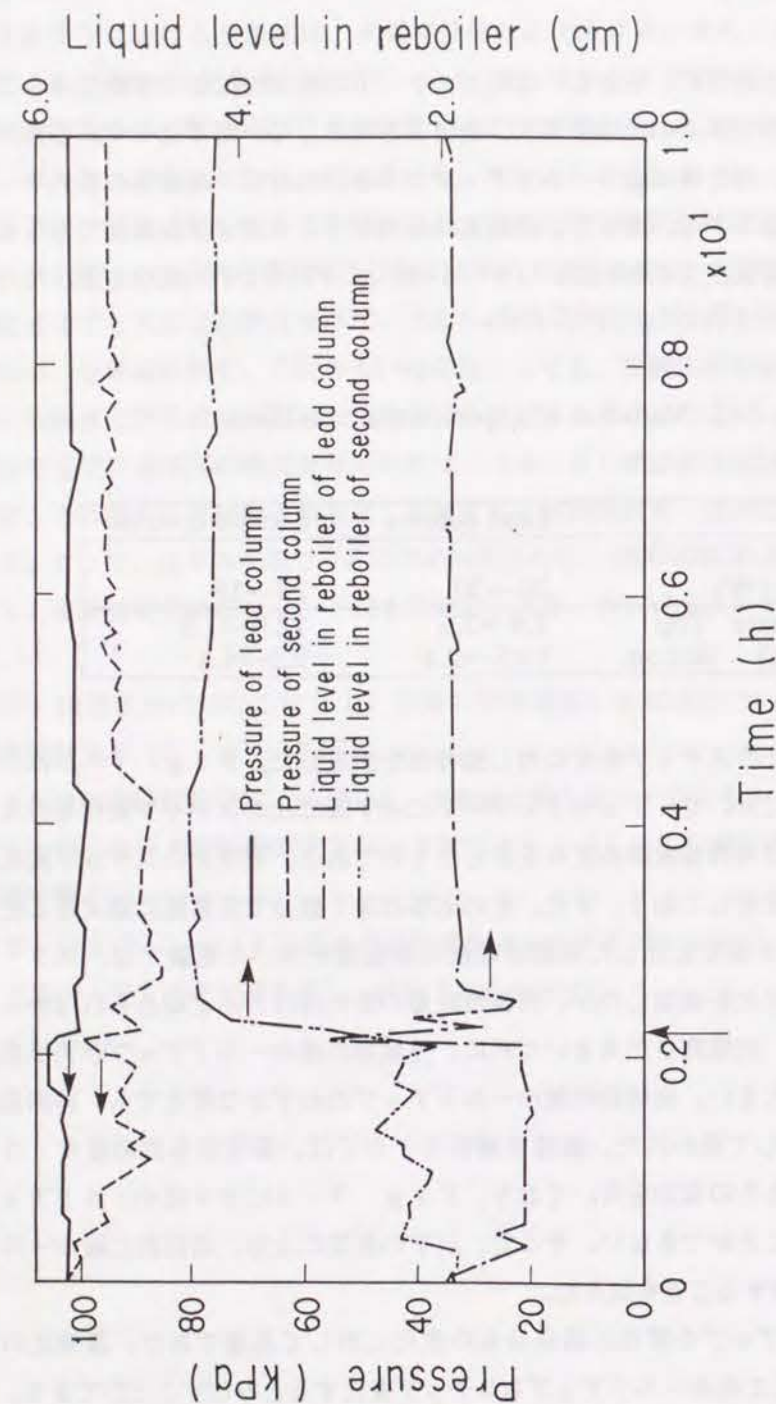


Figure 7-3 Dynamic variation of pressures and liquid levels in reboilers of columns for step change of reflux ratios of the columns. The sign of \uparrow means the time when the step change of the reflux ratio of the column was carried out.

この場合、塔内の組成分布を以下の方法で再計算した。第3段目に第2段目から0.025 molの液が落下するものとし、第3段目の液組成を再計算する。第3段目からは、再計算した組成の液が0.05 mol ($0.025 \text{ mol} \times 2$) 4段目に落下する。これを3段目から

n段目まで繰り返せば、塔内の液ホールドアップがステップ変化した後の組成分布を求めることができる。再沸器の液ホールドアップが逆に2 mol減少した場合は、以下の方法で組成分布を再計算した。n-1段目に、再沸器から2 molの液が上昇してくるものとし、n-1段目の液組成を再計算する。n-2段目には、再計算したn-1段目の組成の液が1.975 mol ($2 - 0.025 \text{ mol}$) 上昇してくるものとし、n-2段目の液組成を再計算する。これを、n-1段目から2段目まで繰り返せば、塔内組成分布を再計算することができる。以上再計算して得た組成分布を初期値とし、ステップ変化後の各部の液ホールドアップの値を用いて、動特性解析を行なうことができる。

7・5 測定結果及び考察

実規模蒸留塔の分離特性は、Column (1)を用いた単塔実験で測定を行なった。また、2塔カスケード実験においては、Column (3)の分離特性を測定した。

7・5・1 塔内圧力損失及び液ホールドアップ

Fig. 7-4は、単塔実験（全還流操作及び連続操作）において、H-D系及びD-T系で測定したColumn (1)の圧力損失を示したものである。2塔カスケード操作下で測定したColumn (3)のデータもあわせて示している。圧力損失は、蒸気速度の ~ 1.5 乗に比例して増加した。H-D系、D-T系共に、連続操作での圧力損失が大きくなっている。塔内の液流れがフィード流の影響を受け、圧力損失が大きくなったものと考えられる。また、連続操作下では、H-D系及びD-T系で測定した圧力損失に差が認められず、水素同位体の物性の差の影響は無視できる。Column (1)とColumn (3)の比較では、Column (3)の充填高さが約20%小さいものの、ほぼ同じ圧力損失の値を得た。先に記述したように、連続操作では、フィード流の影響により圧力損失が大きくなる。このフィード流の影響は、内径の小さい塔においてより顕著であろう。Column (3)の塔内径がColumn (1)よりも若干小さいためにフィード流の影響をより強く受け、充填高さが20%小さいにもかかわらず、圧力損失の値がほぼ同じになったと考えられる。図に示されているように、H-D系により全還流操作下で測定した圧力損失のみ、他の場合と比較してかなり小さくなっている。また、蒸気速度が ~ 13 cm/s付近で圧力損失が急激に大きくなっている。全還流実験は、蒸気速度をしないで大きくして行ない、その後連続実験を行なった。D-T系の実験も同様の手順で行なったが、圧力損失の測定値に関して、上記の現象は認められなかった。実験データに限りがあり、H-D系全還流操作において小さな圧力損失を得た原因は明確ではない。

Fig. 7-5は、Column (1)の充填部液ホールドアップを示している。図に示す充填部の液ホールドアップは、以下の式で求めたものである。

$$(\text{充填部の液ホールドアップ}) = (\text{塔に供給した量}) - (\text{再沸器の液量}) -$$

$$(\text{塔の蒸気ホールドアップ}) - (\text{凝縮器の液ホールドアップ}) \quad (7.1)$$

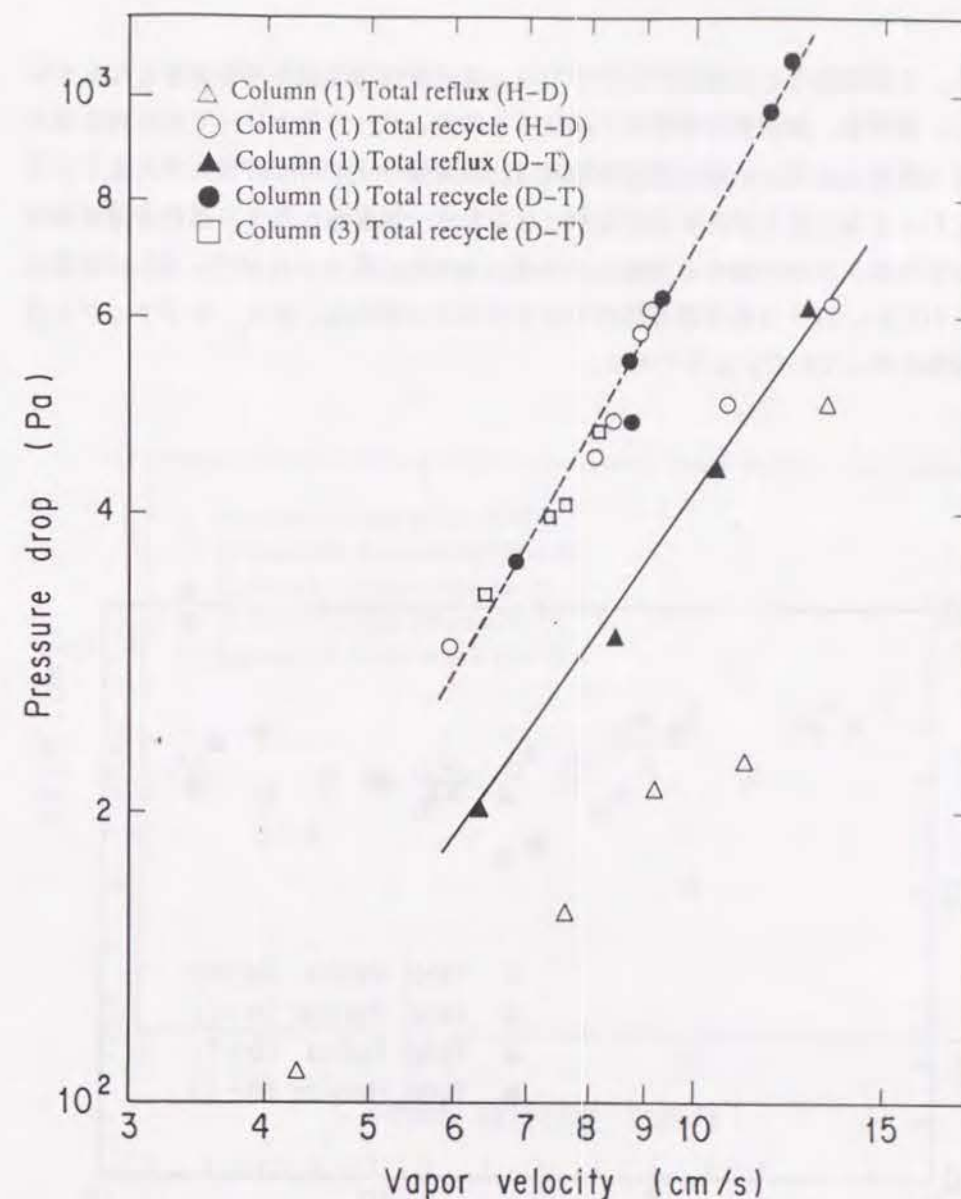


Figure 7-4 Relation between pressure drop across columns and vapor velocity.

凝縮器の液ホールドアップは、第5章の実験結果より、空塔体積の2%とした。充填部の液ホールドアップが10 molの場合、H-D系では、空塔体積の約10%、D-T系では、約9%程度となる。従って、充填部の液ホールドアップは空塔体積の10~16%である。また、蒸気速度の増加に伴ってゆるやかに増加している。水素同位体の液密度が小さいために、蒸気速度が小さい条件でもホールドアップの減少が少なく、蒸気速度に対する依存性が小さくなっている。本実験で得た液ホールドアップの値は、Shermanらが⁹、純H₂、D₂によりColumn (1)の液ホールドアップを測定した予備実験結果とほぼ

一致する。全還流操作と連続操作の比較では、連続操作での値がやや大きくなっている。また、液密度、表面張力等物性が異なるものの、H-D系とD-T系の測定値に有意な差は認められない。以上の実験結果は、連続操作下での圧力損失が大きく、H-D系とD-T系で圧力損失に差がなかったことと一致する。H-D系の全還流操作における圧力損失は他の場合と比較して小さかったが、液ホールドアップには有意な差がみられない。H-D系全還流操作での小さな圧力損失は、液ホールドアップと直接的な関係を持っていないようである。

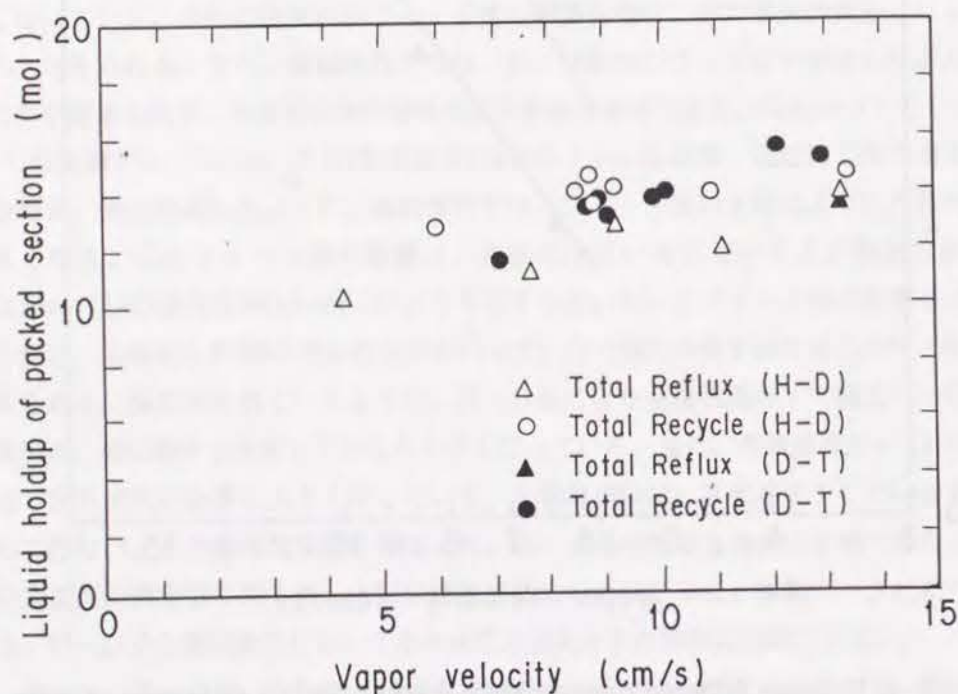


Figure 7-5 Variation of liquid holdup in packed section with the vapor velocity.

7・5・2 HETPに影響を与える因子

Fig. 7-6は、Column (1)の単塔運転（全還流操作及び連続操作）において、H-D系及びD-T系で測定したHETPの値を示している。2塔カスケード操作下で得たColumn (3)のHETPの測定値も併せて示した。

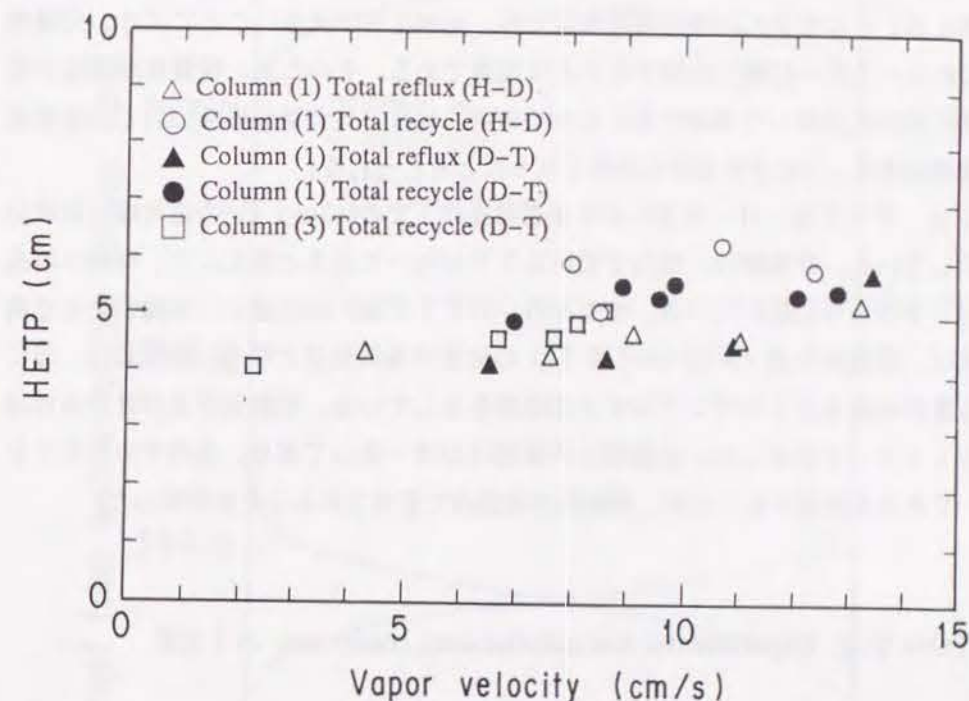


Figure 7-6 Effect of the vapor velocity on the HETP.

測定値は4~6 cmであり、連続操作のHETPが、全還流操作の場合よりも若干大きくなっている。連続操作の液ホールドアップは全還流操作と比較してやや大きく、気液接触面積が増加するように思われるが、フィード流による液流れの乱れの影響がより支配的であり、HETPが大きくなっていると考えられる。H-D系とD-T系、また、Column (1)とColumn (3)で差は認められない。蒸気速度に対してはほとんど一定であるが、わずかに蒸気速度に伴って増加する傾向を示している。Bartlitらの¹⁰、1.8 mmのHeli-Pakを用いた実験室規模の蒸留塔によるHETPの測定値は 5 ± 0.5 cmであり、蒸気速度に対する依存性は認められなかった。彼らの報告にはHETPの決定

法が明記されていないが、本実験条件では、水素同位体系の非理想性、熱収支の考慮の有無によるHETPの差は6%程度である。従って、4.4 mmのIleli-Pakを用いた実規模蒸留塔によるHETPの測定値と、1.8 mmのIleli-Pakを用いた実験室規模の蒸留塔で得たHETPは、ほぼ同じであると結論できる。HETPに関しては、実験室規模の蒸留塔（充填高さ～50 cm、内径1～2 cm）で得たデータを、実規模蒸留塔（充填高さ～4 m、内径2～3 cm）に対して適用可能である。実験室規模の蒸留塔では、HETPに蒸気速度依存性が認められなかった。この要因として、(4.19)式に示すように、物質移動速度が蒸気流量に比例して増加することでHETPが一定となると考えることができた。実規模蒸留塔では、充填高さが大きいことにより、充填部全域にわたって均一に液が分散することは困難である。そのため、物質移動速度が蒸気流量に完全に比例して増加することができず、HETPが蒸気流量ひいては蒸気速度の増加に伴ってわずかながら大きくなったと考えられる。

Fig. 7-7は、H-D系による全還流操作下でのColumn (1)の定常塔内組成分布を示している。計算線は、塔内でのHETPが均一であると仮定して、実際の塔高さに対応するように描いている。すなわち、HETPが5 cmの場合、10段目を去る蒸気組成は、塔頂から40 cm ($5 \text{ cm} \times (10-2)$) の位置の蒸気組成となる。実験値は、図に示す位置から抜き出したサンプルガスの組成を示している。実験条件及び計算条件はTable 7-3に示した。実験値と計算線はほぼ一致しており、塔内でのHETPを均一であると仮定することが、実験誤差範囲内で妥当であることが判明した。

Table 7-3 Experimental and calculational conditions

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Column No.	(1)	(1)	(1)	(4)
Operation mode	Total reflux	Total reflux	Total recycle	Total recycle
System	D-T	H-D	H-D-T	D-T
Pressure (kPa)	94.3	90.4	102.7	84.6
Flow rate (mol/h)				
Top product	--	--	7.9	3.1
Bottom product	--	--	14.4	1.8
Vapor velocity (cm/s)	13.3	9.2	4.9	2.2
Liquid holdup in reboiler (mol)	2.58	0.88	1.47	1.01
Number of total theoretical stages	77	83	84	82
Feed stage	--	--	54	18

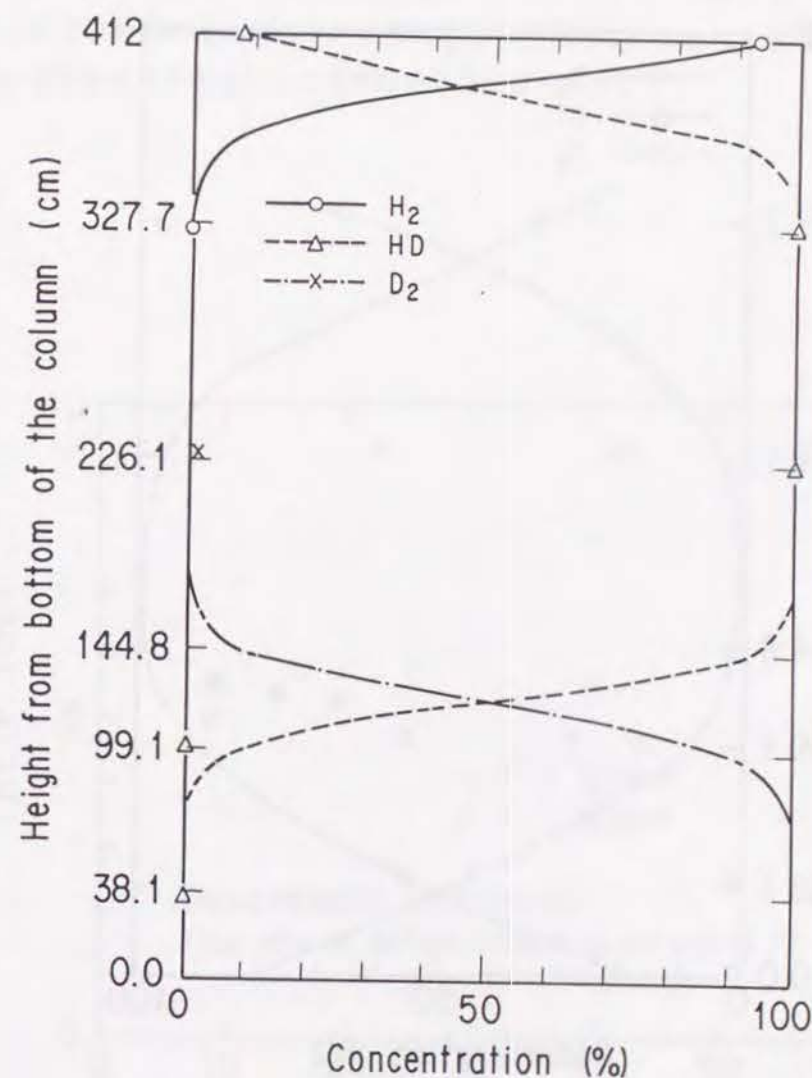


Figure 7-7 Composition distribution within Column (1) for Run 2.

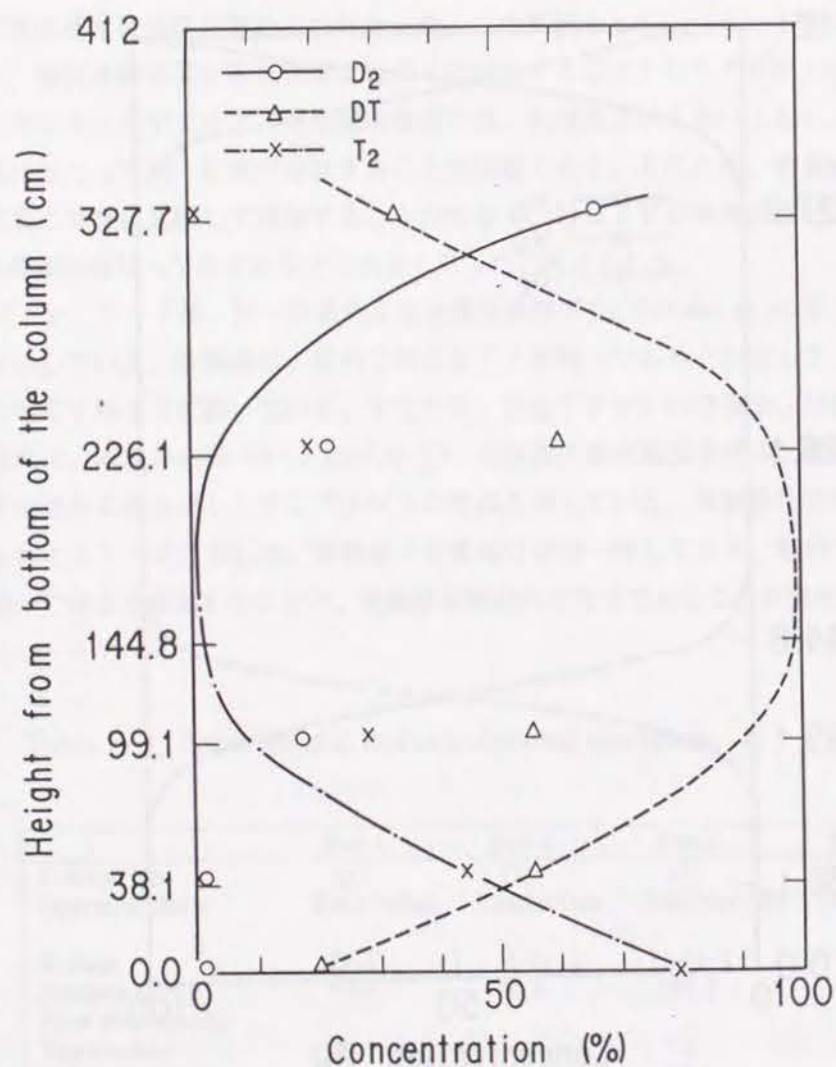


Figure 7-8 Composition distribution within Column (1) for Run 1.

Fig. 7-8は、D-T系における全還流操作下でのColumn (1)の塔内組成分布を示している。実験条件及び計算条件は、Table 7-3に示している。塔中央部での計算値に関しては D_2 、 T_2 が微量であるのに対し、実験値では、 D_2 及び T_2 濃度がかなり大きい。塔内組成分布の測定方法として、当初は、できる限り同時に6~7箇所のサンプリング配管から試料ガスを抜き出してサンプル管に保管しておき、順次ガスクロマトグラフに導入して組成を分析していた。そこで、ガスクロマトグラフに導入するまでの時間にサンプル中の水素同位体が平衡組成になったと仮定し、計算値に対応する平衡組成を求めたところ実験値とおおよそ一致した。

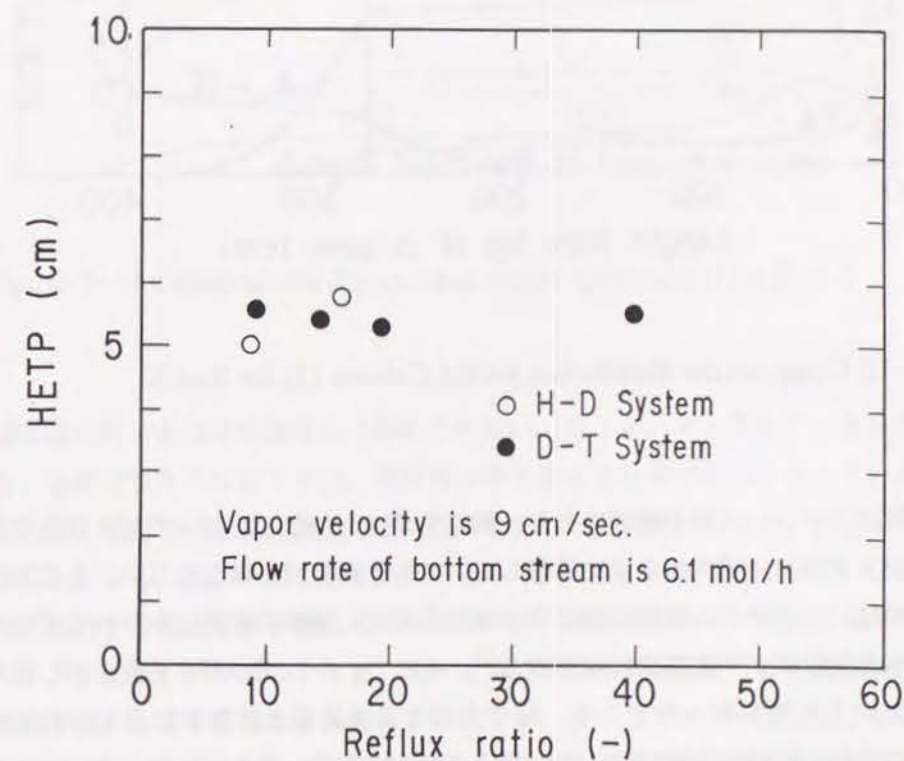


Figure 7-9 Effect of reflux ration on the HETP.

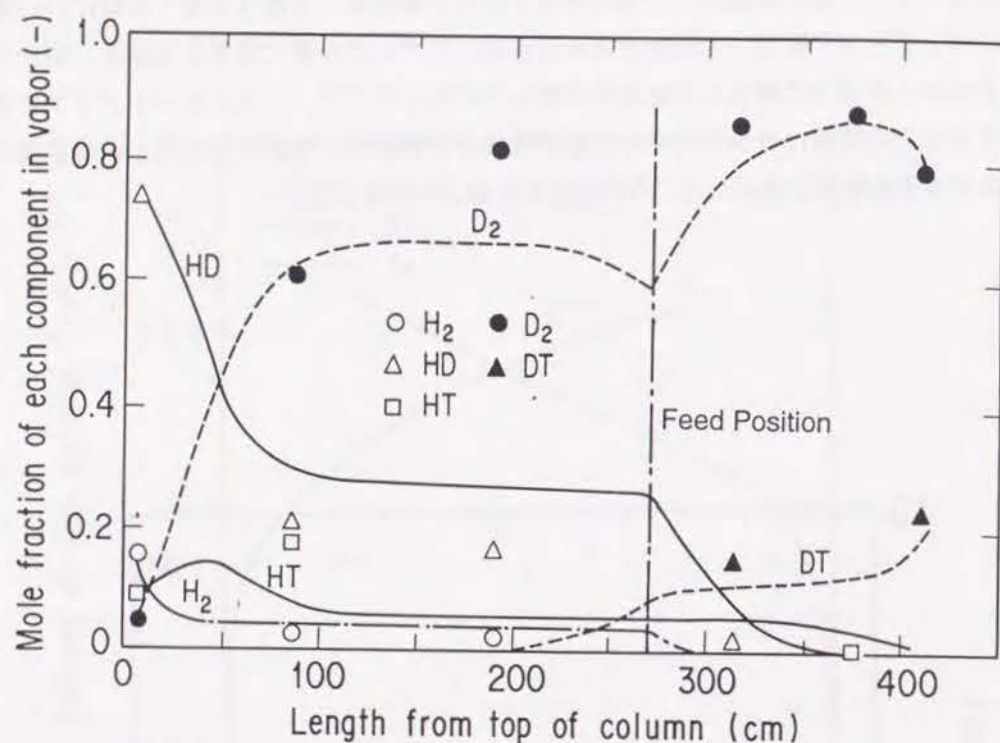


Figure 7-10 Composition distribution within Column (1) for Run 3.

サンプル管はステンレス製の単管であり、触媒効果はもたない。従ってH-D系では、ガスクロマトグラフに導入するまで保管していても平衡組成にはならない。ところがD-T系では、トリチウム崩壊に伴う β 線の影響で、触媒の有無にかかわらずサンプル中の水素同位体が平衡組成になりうる¹¹。そこで、サンプルガスを抜き出し直ちに分析していく方法を取ったところ、塔中央部での実験値と計算値は良く一致した。この理由により、以降の実験では、サンプルガスを抜き出し直ちに分析していくことで塔内組成分布を測定する方法を取った。

Fig. 7-9は、連続操作において測定したColumn (1)のHETPを、還流比に対してプロットしたものである。塔内蒸気速度、塔底流量を一定とし、塔頂流量を変えることで還流比を変化させている。H-D系とD-T系で有意な差はなく、また、

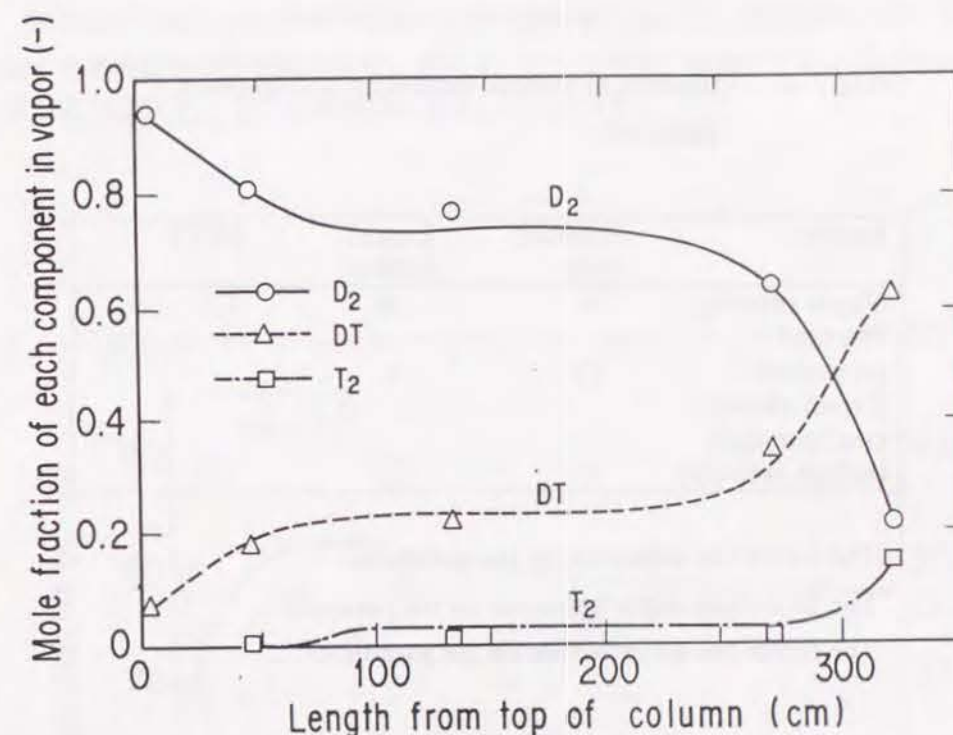


Figure 7-11 Composition distribution within Column (3) for Run 4.

還流比に対する明確な依存性は認められない。Fig. 7-7と7-9を比較した場合、全還流操作のHETPは、連続操作のときよりも若干小さくなっている。還流比の大きい範囲では全還流操作と塔内の流動条件がほぼ同じになり、HETPの値もほぼ同じになることが予想できる。Fig. 7-9では、測定点が少ないこともあり還流比に対する明確な依存性は認められないが、還流比の大きい範囲ではやや小さなHETPとなり、第5章のFig. 5-10に示されているように、還流比に対する依存性が現われてくるものと思われる。Fig. 7-10、7-11は、2塔カスケード操作において、Column (1)及び(3)について得た塔内組成分布の実験値の一例をそれぞれ示したものである。Fig. 7-7、7-8と同様に、塔内でのHETPが均一であると仮定して、実際の塔高さに対応するように計算線を描いている。Column (1)についてはH₂からT₂まで6成分の分子種について、Column (3)に関しては、D₂、D

T、T₂3成分について、実験値と計算値はほぼ一致しており、2塔カスケード操作による連続操作でも、HETPが塔内で均一とすることが妥当である。

Table 7-4 Influence of various factors on performance parameter

Factors	Pressure drop	Liquid holdup	HETP
Vapor velocity	+	+	○
Physical properties	○	-	-
Experimental configuration (reflux, recycle)	+	○	○

- + The factor has influence on the parameter.
 ○ The factor has slight influence on the parameter.
 - The factor has no influence on the parameter.

Table 7-4は、以上得られた実験結果から、圧力損失、液ホールドアップ、HETPに影響を与える因子をまとめたものである。塔内圧力損失は蒸気速度の関数であり、また、連続操作下での値が、全還流操作と比較して明らかに大きくなった。H-D系の全還流操作において、他の場合よりも小さな圧力損失を得たことから、水素同位体の物性の影響を完全に否定することはできない。液ホールドアップもまた蒸気速度の関数であり、連続操作の場合の液ホールドアップが全還流操作よりも大きかった。HETPに関しても、連続操作の場合やや大きな値を与えた。また、蒸気速度と共に僅かながら増加する傾向を認めた。水素同位体の物性の影響は認められなかった。

7・5・3 塔の動特性

Column (1)を用いた単塔でのD-T系連続実験において、還流比のステップ変化に対する塔の動的挙動を測定した。Fig. 7-12は、還流比ステップ変化後の塔頂流中の主成分D₂、DTの時間変化を示したものである。

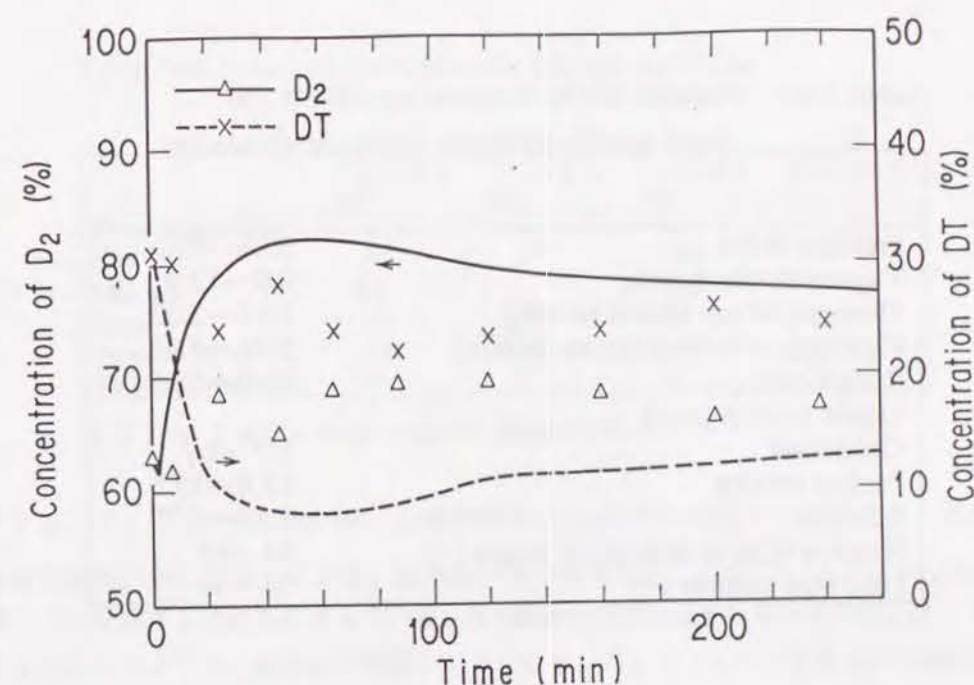


Figure 7-12 Dynamic variation of composition of the top stream of Column (1) under total recycle conditions.

実験条件、計算条件は、Table 7-5に示している。塔の圧力は、冷媒ヘリウムガス温度によって一定に保ち、塔頂流量及び再沸器ヒータ出力を変えることで、還流比をステップ変化させている。全理論段数及びフィード段は、還流比の変化に対して一定であると仮定した。時間変化の定性的傾向に関しては、計算値と実験値は一致しており、動特性解析に用いた近似モデル、特に液ホールドアップ変化の近似的考慮の

方法はおおよそ妥当であろう。実験値と計算値が定量的に一致しない要因としては、以下を挙げることができよう。

(1) 先に記述したように、Column (1)による単塔運転といえども、塔頂流はColumn (2)及び(4)を流通して、塔底流は、Column (3)を介して、フィードとして連続している。従って、Column (2)、(3)、(4)がバッファータンクあるいはよどみとして存在する。

(2) 還流比のステップ変化に対して、全理論段数及びフィード段を一定としたために、実験値と計算値が定量的一致をみなかった。

Table 7-5 Variation of experimental conditions and input specifications for dynamic simulation

Pressure (kPa)	95.6→95.6
Vapor velocity (cm/s)	9.9→12.3
Flow rate of top stream (mol/h)	10.7→2.63
Flow rate of bottom stream (mol/h)	5.36→5.36
Reflux ratio (-)	10.0→50.5
Liquid holdup (mol)	
Condenser	1.7→1.7
Packed section	15.8→17.5
Reboiler	2.43→0.77
Number of total theoretical stages (-)	84→84
Feed stge number (-)	54→54

7・5・4 塔カスケードの分離性能の実証

4塔を連結したカスケード実証試験は6日間連続で行なわれ、内4日間は、フラッディングあるいは再沸器の液ホールドアップが失われるという現象が生じることなく安定した蒸留操作が可能であった。Table 7-6は、カスケードが安定していた時の実験条件の1例を示したものである¹²。Column (2)の塔頂からは、³He及びH (H₂及びHDの分子種)を除去するために、6回にわたって0.1~0.5 mol/hの流量で0.5時間程度、廃ガス処理系にガスを送った。

Table 7-6 Nominal conditions for cascade operation

	Column (1)	Column (2)	Column (3)	Column (4)
Flow rate (mol/h)				
Top	4	0*	11.5	13
Bottom	12	14	0.5	1
Feed	16	14	12	14
Pressure (kPa)	114	106	93	93
Reboiler power (w)	37	17	25	20

* 0.1~0.5 mol/h were removed intermittently.

Fig. 7-13には、Column (2)塔頂流中のH₂及びHe濃度の時間変化を、運転開始後の時間に対して示してある。図中の1~6の矢印のところ、0.1~0.5 mol/hの流量でガスを廃ガス処理系に送っている。H₂濃度が何度か上昇しているのは、7・3・3で記述したように、燃料ガス精製システムのモレキュラーシーブをあらかじめH₂で飽和させていたためである。カスケード運転の進行に伴って、モレキュラーシーブに吸着されているH₂がD-Tに置換されることで放出され、蒸留操作によってColumn (2)塔頂にあつめられる。また、トリチウム崩壊により生成する³Heもまた、Column (2)塔頂にあつめられる。Column (2)塔頂流中のH₂あるいはHe濃度が高くなっていることをガスクロマトグラフによる分析で確認後、廃ガス処理系へColumn (2)塔頂からガスを抜き出すことで、³He及びH₂をシステムから除去することができた。また、³He及びH₂除去に伴って放出されたトリチウム量は、許容量以下であった¹。Fig. 7-14は、Column (3)塔底流中のトリチウム濃度を表している。

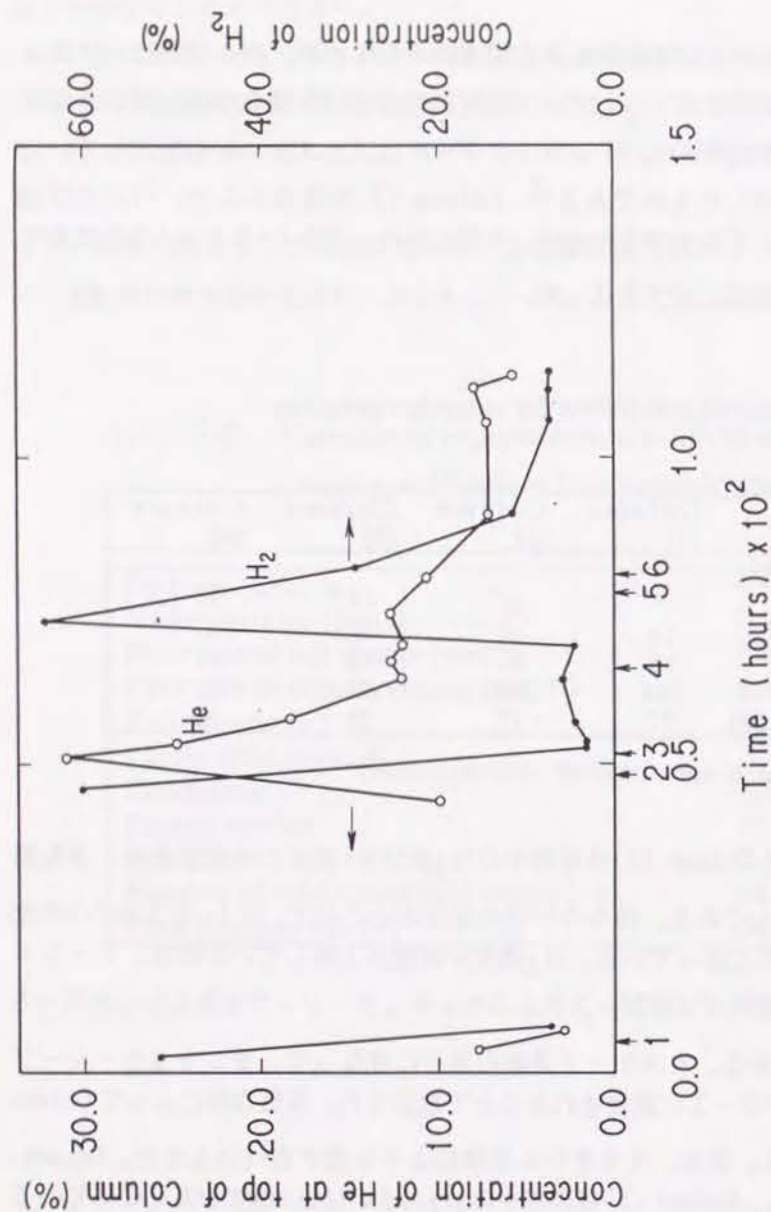


Figure 7-13 Variation of concentrations of He and H₂ at top of Column (2) under 4-column cascade operation. The sign of ↑ means the time when the top flow rate of Column (2) was fed to the T₂ waste treatment system.

設計条件としては、高純度トリチウム（99%以上）をColumn（3）の塔底より得ることとなっているが、製品純度が変動し、しばしば60%程度の純度にまで低下した。しかしながら、カスケードが安定している状態では、トリチウム純度は99.9%にまで達した。

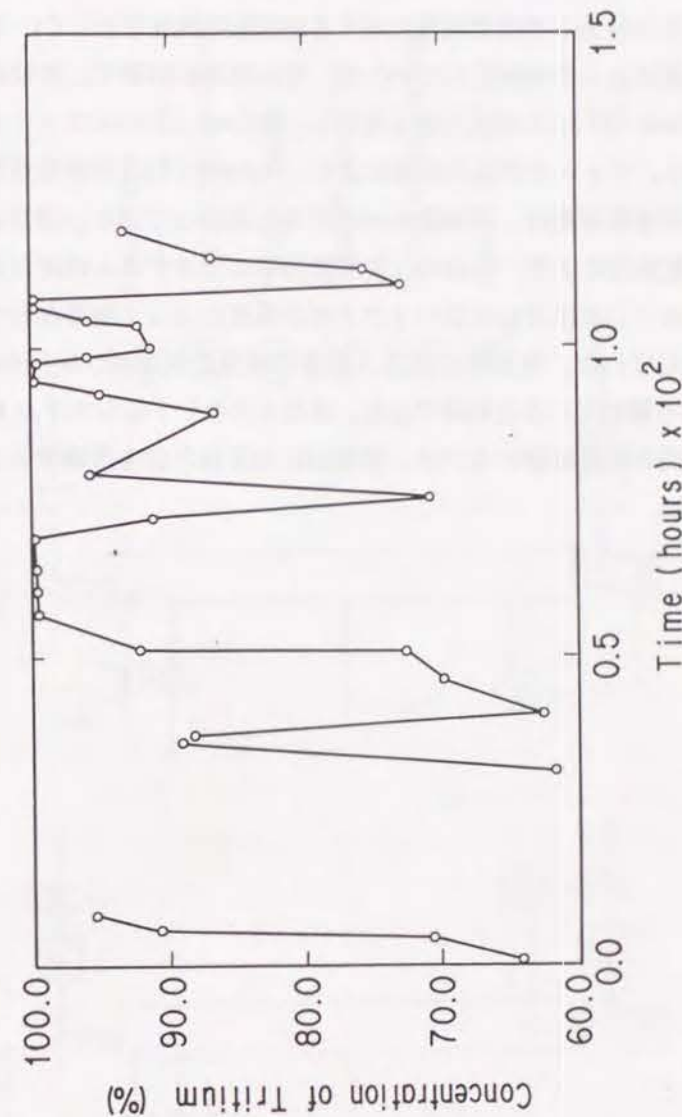


Figure 7-14 Variation of concentration of T₂ at bottom of Column (3) under 4-column cascade operation.

Column（4）塔頂から抜き出されるD₂純度に関しても、トリチウム純度と同様に変動が認められたが、カスケードが安定している条件では、99.9%の純度に達した。このように、T S T Aの4塔カスケードにより、高純度D₂、T₂を得る、トリチウムを放出することなくHe及びHを除去するという要求を達成できることを実証した。

蒸留は安定した分離操作であり、フィード組成の変化等外乱がない限り、製品純度はある程度一定に保たれる。T S T Aカスケードの製品純度が安定しなかった原因は、各蒸留塔間の流量バランスが安定しなかったことに帰することができる。F i g. 7-15は、Column (1)及び(3)の圧力、再沸器液量に対する制御系の構成を示している。Column (3)の圧力は塔頂流量によって制御されていたが、その制御が困難で、変動が大きかった。そのため、Column (1)と(3)の圧力差も変動し、Column (3)へのフィード流量が変動する結果を招いた。フィード流量の変動により、Column (3)の再沸器液量も変動する。Column (3)の再沸器液量は、再沸器ヒータ出力と連動しており、結果として還流比が変動する。上記要因により、Column (3)塔底流中のトリチウム純度が安定しなかった。一方、Column (1)の圧力は冷媒ヘリウムガス温度によって制御されており、運転期間中終始安定していた。蒸留塔の圧力、再沸器液量の制御は、Column (1)で採用している方法がより優れていると結論できる。またカスケードのシステム構成を検討するうえで、各塔間の流量制御計の干渉、流量の圧力差依存性を考慮することの重要性が明らかになった。

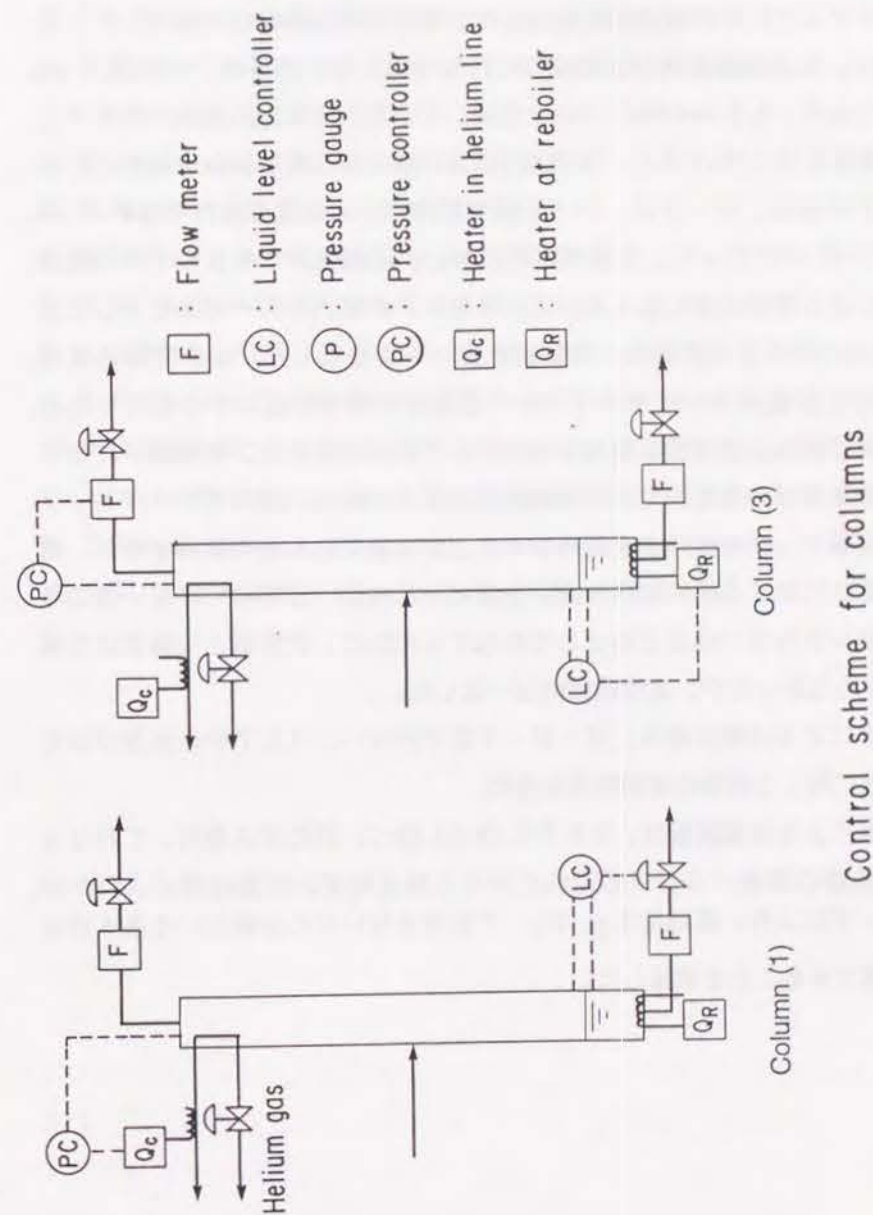


Figure 7-15 Control scheme for Column (1) and (3).

米国ロスアラモス研究所のT S T Aにおいて、実規模蒸留塔の分離特性を測定し、加えて、スケールアップに係わる課題を検討した。単塔での分離特性実験は、H-D系及びD-T系で、全還流操作及び連続操作で行なった。用いた塔は、内径28.4 mm、充填高さ4.12 mであり、4.4 mmのHeli-Pakを充填している。充填部の液ホールドアップの値は、空塔体積の10~16%であり、蒸気速度と共に緩やかな増加傾向があることを認めた。HETPの値は、H-D系、D-T系で差はなく、全還流操作では4~6 cm、連続操作では、5~6 cmとなった。全還流操作に対し、連続操作でのHETPの値は、フィードの存在により若干大きくなっている。HETPが塔内で均一であるとして求めた塔内組成分布に関する計算値は、実験値と良い一致を示した。この実験結果は、実際の塔のフィード位置あるいはサイドカット位置の決定を容易にするものであり、一つの重要な知見である。実規模蒸留塔で得たHETPの測定値及び各種因子に対する依存性は、実験室規模の蒸留塔で得た実験結果とほぼ一致し、塔のスケールアップにおいて、基礎実験データをそのまま適用することが可能であるとの結論を得た。還流比のステップ変化に対する塔の動特性測定を行なった結果、使用していない他の3塔がバッファータンクあるいはよどみとして存在するために、計算値と実験値は定量的な一致にまで至らなかったが、定性的傾向は一致した。

2塔カスケードによる分離実験は、H-D-T系で行ない、HETPの値及びHETPの塔内均一性に関して同様の実験結果を得た。

4塔カスケードによる実証試験は、H:D:T=7.1%:69.6%:23.3%のガスを用いて行なった。その結果、各塔の流量バランスの乱れに伴う製品純度の変動は認められたが、この4塔カスケードにより、高純度T₂、D₂、Tを含まないHの分離という基本的な3つの要求が達成できることを実証した。

1. J. R. Bartlit, R. H. Sherman, and R. A. Stutz, : Cryogenics, 19, 275 (1979).
2. J. L. Anderson et al., : Fusion Technology, 14, 438 (1988).
3. D. K. Sze, P. A. Finn, J. L. Anderson, J. R. Bartlit and R. H. Sherman, : Fusion Technology, 19, 1601 (1991).
4. H. Yoshida et al., : JAERI-M 88-205 (1987).
5. H. Yoshida et al., : JAERI-M 88-204 (1988).
6. H. Yoshida et al., : JAERI-M 88-242 (1988).
7. E. W. Thiele and R. L. Geddes, : Ind. Eng. Chem., 25, 28 (1983).
8. J. C. Wong and G. E. Henke, : Hydrocarbon Processing, 45, 155 (1966).
9. R. H. Sherman, J. R. Bartlit and D. K. Veirs, : Fusion Technology, 6, 625 (1984).
10. J. R. Bartlit, W. H. Denton, and R. H. Sherman, : Proc. 3rd Topical Mtg. on Technol. of Controlled Nuclear Fusion, Santa Fe, NM, May 9-11, 1978.
11. T. Uda, K. Okuno, S. O'hira, and Y. Naruse, : J. Fusion Technology, 19, 1651 (1991).
12. R. H. Sherman et al., Fusion Technology, 14, 1273 (1988).

核融合炉燃料サイクルの主システムである燃料ガス精製・循環システム及びブランケットトリチウム回収システムでは、水素同位体分離がその鍵を握る重要なプロセスとなる。現在まで、その同位体分離技術として熱拡散法、ガスクロマトグラフ法、深冷蒸留法が研究されているが、小規模装置で高い分離係数が得られる、大流量の連続処理が可能である、原則的には蒸留操作という確立した技術であり信頼度が高いという点を考慮すると深冷蒸留法が最も有望である。

本論文は、深冷蒸留法による水素同位体分離に関する以下の基本的課題、ヘリウム-水素同位体系の気液平衡、ガスクロマトグラフによる深冷蒸留塔制御系の分析手法、窒素-アルゴン系での深冷蒸留塔の分離特性に関する予備的検討、水素同位体を分離する深冷蒸留塔の特性、深冷蒸留塔内の熱及び物質移動現象、深冷蒸留塔のスケールアップ、の実験研究結果を記述したものであり、上記研究を通じて、本法の工学的分離技術の可能性及び有用性を明らかにした。以下に本論文の概要を章ごとに記述する。

第2章

深冷蒸留塔の基礎データとなるHe-水素同位体7成分系の気液平衡のうち、He-水素同位体系の溶解度に関しては、比較的データが豊富なHe-H₂系においても、深冷蒸留塔の操作圧である常圧下のデータが不足している。そこで、常圧付近の水素同位体に対するHeの溶解度データを得ることを目的に、He-H₂、He-HD、He-D₂系で実験を行なった。

Heの液相のモル分率は、実験精度範囲内で蒸気圧のHe分圧に対して直線関係を与え、ヘンリーの法則が適用できることが判明した。溶解度の大きさは、H₂、HD、D₂の順に小さくなる。He-水素同位体系に正則溶液論を適用し、ヘンリー定数Kを求める実験式を得られたデータから決定した。他の研究者によるHe-H₂、He-D₂系の実験値と得られた実験式による推算値の比較を試みたところ、圧力1 MPaまでの範囲で、実験値と推算値はほぼ一致し、実験式の妥当性を検証した。更に、本論文で得られたヘンリー定数の値を用いて、米国ロスアラモス研究所の深冷蒸留塔カスケードに対しヘリウムが存在する場合の深冷蒸留塔の分離特性を検討し、フィード中に含まれるヘリウム濃度が1%以上になった場合、その影響を無視できないことを指摘した。

第3章

水素同位体分離プロセスで制御系の分析手段として用いられるガスクロマトグラフ法では、カラム充填材の調整法、分析条件の設定等において経験に頼るところが大き

かった。本論文では上記カラム充填材調整法及び最適分析条件の設定方法を確立することを目的に、ガスクロマトグラフの基本原理解であるカラム充填材への水素同位体の吸着特性に立ち返って検討し、更に、ガスクロマトグラフの分析性能と吸着特性の関係を検討した。

水素同位体の分析には、 MnCl_2 をコーティングしたアルミナが充填材として優れていることが指摘されている。そこで、 MnCl_2 コーティングしたアルミナ及びコーティングを外したアルミナに対する水素同位体の吸着特性を、熱処理温度をパラメータに測定し、その影響を検討した。熱処理温度の上昇に伴ない、低平衡圧領域の水素同位体吸着量は著しく増加した。低温（383 K）で熱処理した場合、 MnCl_2 コーティングにより水素の吸着量が減少し、特に低平衡圧領域の吸着量と密接な関係を持つ吸着等温式のヘンリー定数が大きく減少することが明らかになった。ただし、高温で熱処理すれば、コーティングの効果は失われることとなる。吸着平衡実験によって得たヘンリー定数により、ガスクロマトグラムピークの保持時間を、ステージモデル及びモーメント法による拡散モデルを用いて推算したところ、両者に差はなく、また、実験値ともほぼ一致した。本論文で得た吸着平衡データにより、適切なカラム調整法及び分析条件の設定が可能である。

更に、ガスクロマトグラフの分析に要する時間が深冷蒸留塔の制御系に与える影響を検討し、ガスクロマトグラフが制御系分析手段として有用であることを示した。

第4章

深冷蒸留塔をステージモデルで近似する場合、最も重要なパラメータはHETPであるが、このHETPに影響を与える因子として、塔内蒸気速度、還流比、充填物の種類・大きさ、塔内径、圧力等を挙げることができる。著者は、取り扱い及び広範囲の実験が容易な N_2 -Ar系により、充填物の種類・大きさ、塔内径の影響に注目して深冷蒸留塔の分離特性を測定した。

実験は、内径1.94 cmの塔に、4種類の3 mmの充填物、Dixon Ring、Helix、Heli-Pak、Coil Packを用いて、全還流操作下で蒸気速度をパラメータに行なった。用いた塔は、同位体分離用の充填物を使用している、塔全体の容積に比して大きな凝縮器を有している等水素同位体を取り扱う深冷蒸留塔の重要な特徴を模擬しており、加えて、 N_2 -Ar系はHETPに影響する液の物性（表面張力、粘度と密度の比）が似通っている。従って、ここで得た定性的結論は水素同位体系にも適用可能である。

蒸気ホールドアップを考慮した非定常解析結果は、実験値と極めて良い一致を示し、蒸気ホールドアップの考慮の重要性及び近似モデルの妥当性を明らかにした。4種類の充填物を比較した結果、種類に依らず蒸気速度に対するHETPの依存性は認めら

れなかった。HETPの値は、Dixon Ring及びCoil Packが他よりも小さく、充填部の圧力損失に関しては、Dixon Ring及びHelixが他よりも小さな値を与えた。蒸気速度が小さい場合、塔下部のHETPが上部のそれと比較して小さく、その差が蒸気速度の減少と共に拡大していくことが認められた。このHETPの差は、Dixon Ring、Helix、Heli-Pak、Coil Packの順に大きくなった。充填物の大きさ及び塔内径の影響は、内径1.94 cm及び0.97 cmの塔に、1.5 mm、3 mm、6 mmのDixon Ringを充填して分離特性を比較することで検討した。6 mmのDixon Ringは大きなHETPを与え、一方、1.5 mmと3 mmのDixon Ringは同じ値を与えた。塔上部と下部のHETPの差は、充填物が小さくなるにつれて拡大した。以上の実験結果から判断して、内径1~2 cmの塔では、3 mmのDixon Ringが優れているという最終的結論を得ることができる。

第5章

水素同位体を取り扱う深冷蒸留塔の分離特性に関しては、いまだ系統だった実験データが報告されていない。本論文では、水素同位体系における信頼すべき実験データを得ることを目的に、H-D系及びH-D-T系で深冷蒸留塔の分離特性を測定した。

内径1.84 cmの塔に3 mmのDixon Ringを充填し、H-D系で全還流操作下のHETPを測定した結果、蒸気速度、圧力に依存せず、測定値は 4 ± 1 cmであった。連続操作では、HETPは3~5 cmであり、還流比の減少と共に増加する傾向を認めた。H-D-T系蒸留実験は、内径2 cm及び1 cmの塔に、それぞれ3 mm、1.5 mmのDixon Ringを用いて行なった。ステージモデルによる塔頂及び塔底の組成に対する計算値は、主成分のみならず微量成分に至るまで実験値と良く一致し、HETPが成分あるいはその濃度に依らず一定であることを示した。HETPは、両塔共に、全還流操作で4~6 cm、連続操作で3~6 cmとなり、H-D系蒸留実験で得た値よりも若干大きいものの、塔内蒸気速度、還流比に対する依存性に関して同様の結果を得た。塔上部及び下部でのHETPを求めたところ、フィードの存在により両者に差が生じ、特に内径1 cmの塔についてその傾向が顕著であった。このように、連続操作でのHETPは還流比及びフィード流量の関数となり、還流比及び塔内蒸気流量で無次元化したフィード流量で整理することができた。

2塔カスケード操作におけるスタートアップ時に、深冷蒸留塔の動特性を測定した結果、ステージモデルによる計算値は実験値と良い一致を示し、シミュレーション手法の妥当性が明らかになった。また、深冷蒸留塔では凝縮器の液ホールドアップが蒸留塔の他の部分と比較して大きく、塔の動特性に影響が大きいことを指摘した。

第6章

ステージモデルはHETPというただ一つのパラメータを用いるところに最大の利点がある。本章では、蒸留塔内の物質移動機構を検討してHETPの各種因子に対する依存性をより詳細に検討することを目的とし、層流境界層理論から導かれる拡散モデル及びChilton-Colburnのアナロジーから導かれるアナロジーモデルによって深冷蒸留塔のシミュレーションを試み、ステージモデルによる計算値と比較検討した。

塔内の液相の混合等に関するパラメータが必要となる拡散モデルあるいはアナロジーモデルに対し、ステージモデルはHETPというただ一つのパラメータで塔の挙動を良い精度で予測することができ、その有用性が明らかとなった。HETPが分子種によって異なる傾向が認められる実験データもわずかながら存在したが、塔内の液流れの状態と関連を持つことが想定できた。深冷蒸留塔内の液流れの状態は、充填物表面の濡れ特性の履歴現象に起因して変化することも考えられ、HETPの測定値がバラつきを示す一つの要因になりうる。アナロジーモデルによるシミュレーション結果から、総括の物質移動速度（物質移動速度と気液接触面積の積）が蒸気速度に比例することで、HETPが蒸気流量に対し一定に保たれることが明らかとなった。

第7章

核融合炉トリチウム燃料サイクルの水素同位体分離プロセスでは、処理流量が比較的小さいことから、実規模蒸留塔においても塔径が小さく、スケールアップは比較的容易である。しかしながら、充填高さは ~ 4 mに達し、基礎実験データの適用性を検証する必要がある。この目的のために、米国ロスアラモス研究所の4本の実規模深冷蒸留塔から構成される水素同位体分離システムを用いて分離特性を測定し、スケールアップの問題を検討した。

単塔での蒸留実験は、H-D系及びD-T系で行なった。用いた塔は、内径2.84 cm、充填高さ4.11 mであり、4.4 mmのHeli-Pakを充填してある。充填部の液ホールドアップは、空塔体積の10 \sim 15%であり、蒸気速度の増加と共に緩やかな増加傾向があることを認めた。HETPの測定値はH-D系及びD-T系で差はなく、また、連続操作の場合がフィード流の存在により若干大きくなった。HETPが塔内で均一であるとして求めた塔内組成分布の計算値は、実験値とおおよそ一致した。HETPを塔内で均一であるとすることは妥当である。実験室規模の蒸留塔で得たHETPの値及び各種パラメータに対する依存性は実規模蒸留塔においてもほとんど同様であり、塔のスケールアップにおいて、基礎実験データをそのまま適用可能であることが明らかとなった。

4塔を連結したカスケード試験の結果、カスケードの流量バランスの乱れに伴う製品純度の変動は認められたが、核融合炉燃料循環・精製システムにおける水素同位体分離プロセスの基本的目標である、高純度D₂、T₂を製品として得、Tを含まないH（トリチウムの崩壊によるHeを含む）除去できることを実証した。

謝辞

本論文は、昭和57年度より日本原子力研究所・核融合工学部・トリチウム工学研究室で始められた「核融合燃料サイクルにおける深冷蒸留塔による水素同位体分離に関する研究」のうち、実験研究を中心にまとめたものであります。

本論文をまとめるにあたり終始御指導を賜った京都大学・化学工学教室の佐田榮三教授に厚く御礼申し上げます。また、有益な討議と助言をいただきました原子エネルギー研究所の原田誠教授及び原子核工学教室の東邦夫教授に厚く御礼申し上げます。

研究当時トリチウム工学研究室に在籍されておりました木下正弘博士（現在京都大学工学部助教授）には、研究の進め方や考え方などの基本的なことから深冷蒸留塔の解析法について御教示・御指導を賜わり、深く感謝致します。

成瀬雄二トリチウム工学研究室長には、本研究の遂行、米国ロスアラモス研究所における研究の遂行に、多大な御尽力と御指導を賜わり、ここに深く感謝致します。奥野健二博士（トリチウム工学研究室、主任研究員）には、本論文をまとめるうえで種々の御指導御激励をいただき深く感謝致します。

なお、本研究の実施にあたり、日本原子力研究所内外の多くの方々に御協力を賜りました。ガスクロマトグラフの実験並びに雑誌投稿原稿作成の御指導・御協力をいただきました工藤博司博士（研究開発課課長）、深冷蒸留実験に御協力を賜ったトリチウム工学研究室員の方々に厚く御礼申し上げます。さらに、実験装置の保守、高圧ガス取締法に係わる対官庁手続きに御協力を賜った三菱重工業（株）の研究者・技術者の方々に感謝の意を表します。

- 1) "Preliminary Experimental Study for Cryogenic Distillation Column with Small Inner Diameter, (I)", T. Yamanishi and M. Kinoshita, J. Nucl. Sci. and Technol., 21, 61 (1984).
- 2) "Preliminary Experimental Study for Cryogenic Distillation Column with Small Inner Diameter, (II)", T. Yamanishi and M. Kinoshita, J. Nucl. Sci. and Technol., 21, 853 (1984).
- 3) "Design Concept of Cryogenic Falling Liquid Film Helium Separator", M. Kinoshita, T. Yamanishi, J. R. Bartlit and R. H. Sherman, Fusion Technol., 10, 137 (1986).
- 4) "Single Column and Two Column H-D-T Distillation Experiments at TSTA", T. Yamanishi, H. Yoshida, S. Hirata, T. Naito, Y. Naruse, R. H. Sherman, J. R. Bartlit, K. M. Gruetzmacher and J. L. Anderson, Fusion Technol., 14, 489 (1988).
- 5) "Experimental Apparatus for Cryogenic Isotope Separation Process in the Tritium Process Laboratory", T. Yamanishi, M. Enoeda, H. Yoshida, Y. Naruse, H. Fukui, H. Nagai, Y. Imamura and K. Muta, Fusion Technol., 14, 495 (1988).
- 6) "Hydrogen Isotope Separation Characteristics of Cryogenic Distillation Column", M. Enoeda, T. Yamanishi, H. Yoshida, Y. Naruse, H. Fukui and K. Muta, Fusion Eng. and Design, 10, 319 (1989).
- 7) "Adsorption Equilibrium of Hydrogen Isotopes on Alumina Adsorbents for Gas-Solid Chromatography", T. Yamanishi and H. Kudo, J. Chromatog., 125, 475 (1989).
- 8) "Experimental Study for Separation Characteristics of Cryogenic Distillation Columns with an H-D-T system", T. Yamanishi, M. Enoeda, K. Okuno, T. Hayashi, J. Amano, Y. Naruse and R. H. Sherman, Fusion Technol., 20, 419 (1991).
- 9) "Liquid-Vapor Equilibrium in Binary Systems for He in nH₂, HD, and nD₂ under ordinary pressure", T. Yamanishi, K. Okuno, Y. Naruse and E. Sada, J. Phys. Chem., 96, 2284 (1992).
- 10) "Experimental Study for Dynamic Behavior of Cryogenic Distillation Column Separating H-D-T System", T. Yamanishi, K. Okuno,

- M. Enocda, J. Amano, T. Hayashi, Y. Naruse and R. H. Sherman, Fusion Technol., 21,948 (1992).
- 11) "Analysis of Characteristics of Cryogenic Distillation Column Separating Hydrogen Isotopes", T. Yamanishi, E. Sada K. Okuno and Y. Naruse, submitted to J. Chem. Eng. Japan.
- 12) "Hydrogen Isotope Separation Study with TSTA Cryogenic System -Single Column Experiment with D-T System-", T. Yamanishi, H. Yoshida, T. Naito, S. Hirata, R. H. Sherman, J. R. Bartlit and J. L. Anderson, JAERI-M, 88-253, (1988).
- 13) "Hydrogen Isotope Separation Study with TSTA Cryogenic System -Two Column Experiment with H-D-T- ", T. Yamanishi, H. Yoshida, H. Fukui, T. Naito, S. Hirata, R. H. Sherman, K. M. Gruetzmacher, J. R. Bartlit and J. L. Anderson, JAERI-M, 88-254, (1988).
- 14) "Experimental Study with N₂-Ar system for Cryogenic Distillation Column ", T. Yamanishi, M. Kinoshita, K. Okuno and Y. Naruse, JAERI-M 91-149, (1991).